

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年9月14日 (14.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/095435 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07D 213/22,
241/10, H01L 51/00 // C07F 15/00, 15/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004257
- (22) 国際出願日: 2005年3月10日 (10.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士通株式会社 (FUJITSU LIMITED) [JP/JP]; 〒2118588 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 眞鍋敏夫 (MAN-ABE, Toshio) [JP/JP]; 〒2118588 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

Kanagawa (JP). 武井 文雄 (TAKEI, Fumio) [JP/JP]; 〒2118588 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内 Kanagawa (JP).

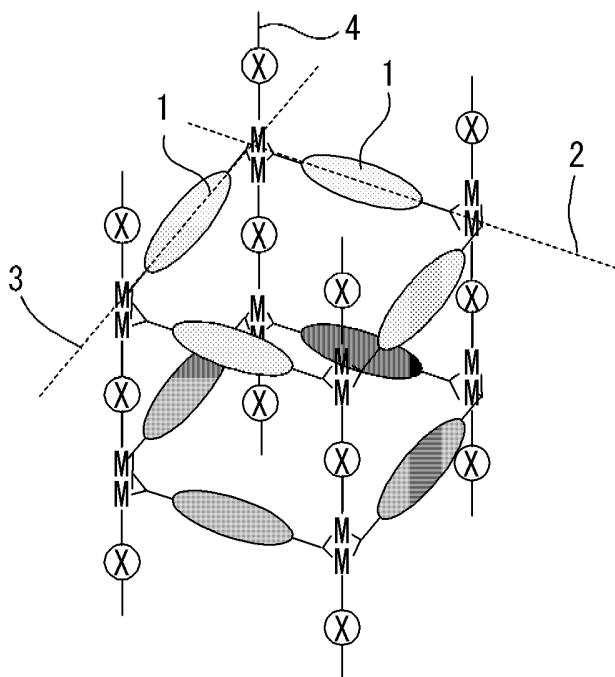
(74) 代理人: 廣田 浩一 (HIROTA, Koichi); 〒1510053 東京都渋谷区代々木1-3 8-2 ミヤタビル8階 山の手合同国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

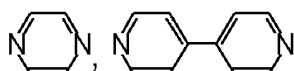
[続葉有]

(54) Title: CROSSLINKING LIGAND, METAL COMPLEX AND METAL COMPLEX INTEGRATED STRUCTURE

(54) 発明の名称: 架橋配位子、金属錯体、及び金属錯体集積構造物



X = Cl, Br,



(57) Abstract: A metal complex integrated structure that is suitable for use in the construction of nanoscale molecular devices with ultrahigh density and ultrahigh speed actuatability (molecular element, matrix circuit, molecular function device, logic circuit, etc.), and that is applicable to the miniaturization, precision promotion, etc. of various elements and devices of arithmetic unit, display, memory, etc. in the field of information communications; and a crosslinking ligand and metal complex suitable for use therein. There is provided a metal complex comprising a linear molecule with π -conjugated skeleton exhibiting at least either a donor or an acceptor property and, possessed at each of both ends thereof, a substituent containing two chalcogen atoms capable of coordinate bonding with metals. Further, there is provided a metal complex comprising at least a metal ion pair composed of two metal ions and, coordinating with the metal ion pair, a crosslinking ligand. Still further, there is provided a metal complex integrated structure comprising a metal complex as mentioned above and, coupled with the metal ions of metal ion pair thereof, a linking ligand.

(57) 要約: 本発明は、超高密度、超高速で作動可能なナノスケールの分子デバイス (分子素子、マトリクス回路、分子機能デバイス、論理回路等) の構築に好適であり、情報通信分野における演算装置、ディスプレイ、

メモリ等の各種素子、機器の微細化、精密化等に応用可能な金属錯体集積構造物、それに好適な架橋配位子及び金属錯体を提供することを目的とする。本発明の金属錯体は、ドナー

[続葉有]

WO 2006/095435 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

性及びアクセプター性の少なくともいずれかの性質を示す π 共役系骨格を含む直鎖状分子の両末端に、金属に配位結合可能な2つのカルコゲン原子を含む置換基を有してなる。また、本発明の金属錯体は、2つの金属イオンからなる金属イオン対と、該金属イオン対に配位する、本発明の前記架橋配位子とを少なくとも有してなる。また、本発明の金属錯体集積構造物は、本発明の前記金属錯体と、該金属錯体における金属イオン対の金属イオンに結合した連結配位子とを有してなる。

明 細 書

架橋配位子、金属錯体、及び金属錯体集積構造物

技術分野

- [0001] 本発明は、分子を用いてナノスケールの電子回路を構築する「分子エレクトロニクス」分野に適用可能であり、分子の自己集積化を利用したナノスケールのデバイス、例えば分子素子、マトリクス回路、分子機能デバイス、論理回路等の構築に好適であり、情報通信分野における演算装置、ディスプレイ、メモリ等の各種素子、機器の微細化、精密化等に応用可能な金属錯体集積構造物、並びに該金属錯体集積構造物に好適な架橋配位子、該架橋配位子を用いた金属錯体に関する。

背景技術

- [0002] 情報通信、コンピュータ等のエレクトロニクス分野は、半導体技術を駆使した電子回路によって支えられ、急速な成長を遂げてきた。前記半導体技術においては、従来より、基板上にプリントする配線の線幅を微細化していくという「トップダウン」的手法によりその集積度を向上させてきた。しかし、前記「トップダウン」的手法による半導体の微細化及び集積化が現在の調子で続けば、2020年頃には集積回路中のトランジスタのサイズが原子1つ程度の大きさになり、ここが量子論的には最終地点といえるが、その前にリソグラフィー等の微細加工技術が限界を迎えることが予測されている。
- [0003] そこで、従来の前記「トップダウン」的手法とは異なる新たな「ボトムアップ」的手法に基づくナノスケールのデバイスが研究されてきており、例えば、有機分子、カーボンナノチューブを用いた有機半導体や、デバイスの機能を分子1個乃至小スケールの集合体に担わせた分子素子などが考えられている。このような有機半導体、分子素子などについての研究が、近時、盛んに進められてきており、例えば、カーボンナノチューブを用いた電界効果型トランジスタ(FET)、フラーレンを用いた単電子トランジスタなどが提案されている(特許文献1及び特許文献2参照)。また、電荷移動錯体を用い、ゲート電圧によってドナー・アクセプター間の電荷移動を変化させて、それに起因する金属-絶縁体転移によってスイッチングを制御する新しい有機デバイスが提案されている(非特許文献1参照)。また、ナノワイヤアレイの交点で分子スイッチを操

作するクロスバースイッチが、複雑な加工を要しないナノデバイスの候補として研究されており、例えば、微細加工で作製された直交したナノワイヤーと、該ナノワイヤーの間に挟んだ二端子の分子スイッチが提案されている(特許文献3参照)。

[0004] しかしながら、現在なされている提案においては、以下のような克服しなければならない問題がある。即ち、(1)個々の分子素子を認識してアクセスする技術、(2)特定の分子素子間をつないで回路を構築する技術(分子配線)、(3)アドレッシングに関する技術、及び(4)集積化技術、などをどうするのかという問題である。また、各種電子デバイスにおいて多用されているトランジスタは、ソース、ゲート及びドレインの三端子を有し、一の端子で他の二端子間を流れる電流を制御するものであるが、三端子の分子トランジスタは未だ実現できていないという問題がある。更に、分子レベルの電子回路を構築するためには、膨大な数の分子素子や分子配線を個々に電氣的に接続して信号を伝達可能にすることが必要となるが、このような分子レベルの電子回路を構築する有効な方法は、未だ確立されていないのが現状である。

[0005] したがって、「ボトムアップ」的に分子の接続、配列等を行うことができ、分子素子、マトリクス回路、分子機能デバイス、論理回路等のナノスケール等の分子デバイスを、分子の自己集積化等を利用して効率よく製造可能な技術の開発が切望されているのが現状である。

[0006] 特許文献1:特開2004-235618号公報

特許文献2:特開平11-266007号公報

特許文献3:特開2001-284572号公報

非特許文献1:T. SUMIMOTO, Y. Shiratori, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, K. Kudo and K. Tanaka: Synth. Metals, 86, 2259(1997)

発明の開示

[0007] 本発明は、従来における問題を解決し、超高密度、超高速で作動可能なナノスケールのデバイス(分子素子、マトリクス回路、分子機能デバイス、論理回路など)の構築に好適であり、特に三端子の分子トランジスタ等を設計可能であり、情報通信分野における演算装置、ディスプレイ、メモリ等の各種素子、機器の微細化、精密化等に応用可能な金属錯体集積構造物、並びに、該金属錯体集積構造物に好適な架橋

配位子、及び、該架橋配位子を用いた金属錯体を提供することを目的とする。

[0008] 本発明の架橋配位子は、ドナー性及びアクセプター性の少なくともいずれかの性質を示す π 共役系骨格を含む直鎖状分子の両末端に、金属に配位結合可能な2つのカルコゲン原子を含む置換基を有してなることを特徴とする。該架橋配位子は、前記置換基における前記2つのカルコゲン原子が中心金属イオンと配位すると、金属錯体が形成される。このとき、前記直鎖状分子はドナー性及びアクセプター性の少なくともいずれかの性質を有する π 共役系骨格を含むため、前記金属錯体は、ナノスケールの分子デバイス、例えば分子素子、分子配線、マトリクス回路、分子デバイス等に好適に適用される。

[0009] 本発明の金属錯体は、2つの金属イオンからなる金属イオン対と、該金属イオン対に配位する架橋配位子とを少なくとも有してなり、前記架橋配位子が、請求の範囲第1項から第10項のいずれかに記載の架橋配位子であることを特徴とする。該金属錯体においては、前記金属イオン対に前記架橋配位子が配位している。該金属イオン対に2つの前記架橋配位子が互いに対向して配位すると、直鎖状の金属錯体となり、該直鎖状の金属錯体が繰り返し伸長すると、一次元の金属錯体鎖が形成される。また、前記前記金属イオン対に4つの前記架橋配位子が略等間隔(略90度の角度)に配位すると、十字型の金属錯体となり、該十字型の金属錯体どうしが他の金属イオン対を介して結合すると、格子状の金属錯体が形成される。前記金属錯体においては、前記架橋配位子が、ドナー性及びアクセプター性の少なくともいずれかの性質を示す π 共役系骨格を含む直鎖状分子を有しているので、電場を印加すると、電荷移動が生じる。その結果、金属錯体にキャリア(電子及び正孔の少なくともいずれか)がドーピング(キャリアドーピング)され、金属錯体における伝導性のスイッチが可能となる。

[0010] 本発明の前記架橋配位子、及び前記金属錯体は、超高密度、超高速で作動可能なナノスケールの分子デバイス(分子素子、マトリクス回路、分子機能デバイス、論理回路など)の構築に好適であり、情報通信分野における演算装置、ディスプレイ、メモリ等の各種素子、機器の微細化、精密化等に応用可能な金属錯体集積構造物の形成に好適に使用することができる。

[0011] 本発明の金属錯体集積構造物は、本発明の前記金属錯体を有してなり、前記金属錯体における金属イオン対の金属イオンに、連結配位子が結合してなることを特徴とする。該金属錯体集積構造物においては、前記金属錯体における前記金属イオン対に対し、前記架橋配位子が配位しているが、該架橋配位子の配向方向と略直交方向に前記連結配位子が結合する。このため、前記金属錯体集積構造物においては、前記金属錯体において互いに略直交方向に前記架橋配位子が配向している場合、この2方向に配向した架橋配位子と、これらの架橋配位子が存在する平面に対し略直交方向に配向して前記金属イオン対に結合した前記連結配位子とにより、三次元構造が形成される。このとき、該金属錯体集積構造物において、前記金属錯体が前記金属イオン対と前記架橋配位子とによる格子状(平面状)構造物である場合、該金属錯体の複数が積層されて位置し、互いに隣接する前記金属錯体における前記金属イオン対が前記連結配位子により連結されると、互いに略直交して位置する、前記金属イオン対と前記架橋配位子とによる一次元鎖(アドレスライン)と、該一次元鎖が存在する平面に略直交方向に伸長する、前記連結配位子と前記金属イオン対とによる一次元鎖(導電性パス)とが互いに略直交方向に配向する結果、三端子の分子トランジスタとして使用可能分子構造が構築される。その結果、前記一次元鎖(アドレスライン)に電場を印加すると、前記一次元鎖(導電性パス)に電荷移動が生じ、該一次元鎖(アドレスライン)に流れる電流のスイッチングが可能となる。

また、本発明の金属錯体集積構造物は、単結晶乃至薄膜の構造を有し、該単結晶乃至薄膜の端部まで、前記一次元鎖(アドレスライン)及び前記一次元鎖(導電性パス)が延設されている。このため、該金属錯体集積構造物においては、前記一次元鎖(アドレスライン)を利用して外部から前記金属錯体集積構造物に電圧を印加することができ、前記一次元鎖(導電性パス)に導入させるキャリア(電子及び正孔の少なくともいずれか)の量が制御される。その結果、該金属錯体集積構造物によると、分子レベルで電流のスイッチングが可能である。該金属錯体集積構造物は、超高密度、超高速で作動可能な分子素子、マトリクス回路、分子機能デバイス、論理回路、メモリ等として好適であり、情報通信分野における演算装置、ディスプレイ、メモリ等の各種機器の微細化及び精密化に応用可能である。また、均一な三次元マトリクス構

造を有している本発明の金属錯体集積構造物は、接続精度の向上に対応して、分子素子部の大きさが数分子単位のものになったものから、究極的には単分子サイズまで、いずれの段階でも駆動可能に設計可能である。

また、本発明の金属錯体集積構造物は、分子が自己集積化により結晶化することで、構造は単純であるが、分子どうしが規則正しく配列した安定な集合体を容易に製造することができる。このような本発明の金属錯体集積物は、自己集積化による分子の自発的なパッキングにより製造乃至形成されるため、低コストで物質的に実現し得る最小スケールの電子回路が構築可能である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の金属錯体の一構造例を示す概略説明図である。

[図2]図2は、本発明の金属錯体の二次元マトリクス構造例を示す概略説明図である。

[図3]図3は、本発明の金属錯体集積構造物の一構造例を示す概略説明図である。

[図4]図4は、基板上に、多層薄膜を形成した後、その表面に発光分子層を積層し、透明電極板で被覆することにより、基板上にマトリクス回路からの通電によって発光すると共に発光が制御される層が形成されたディスプレイの一例を示す概略説明図である。

[図5]図5は、末端に付加されたアルキル鎖にフラーレン分子を捕捉させてなる金属錯体の一例を示す概略説明図である。

[図6A]図6Aは、本発明の金属錯体集積構造物を用いた論理回路(AND回路)の一例を示す概念図である。

[図6B]図6Bは、本発明の金属錯体集積構造物を用いた論理回路(OR回路)の一例を示す概念図である。

[図7A]図7Aは、入力A及び入力Bの双方があった場合にのみ出力CがなされるAND回路の動作を説明するための概略図である。

[図7B]図7Bは、入力A又は入力Bの双方があった場合に出力CがなされるOR回路の動作を説明するための概略図である。

発明を実施するための最良の形態

[0013] (架橋配位子)

本発明の架橋配位子は、ドナー性及びアクセプター性の少なくともいずれかの性質を示す π 共役系骨格を含む直鎖状分子の両末端に、金属に配位結合可能な2つのカルコゲン原子を含む置換基を有してなり、更に必要に応じて置換基等を有してなる。

[0014] 前記ドナー性は、電子供与性を意味し、前記アクセプター性は、電子受容性を意味する。なお、前記ドナー性及び前記アクセプター性は、相手の物質によって相対的に決まる性質であり、一般的には、イオン化ポテンシャルが小さく電子を放出しやすい分子はドナー性を示し、一方、電子親和力が大きく電子を受け取りやすい分子はアクセプター性を示す傾向がある。前記架橋配位子が前記ドナー性及びアクセプター性の少なくともいずれかの性質を示すと、該架橋配位子が前記金属イオン対に配位して金属錯体乃至金属錯体集積構造物となった際に該架橋配位子が導電性パスとして機能し得る。

[0015] 前記直鎖状分子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、分子が屈曲乃至回転することなく、常に直鎖状を維持可能な剛直分子であるが好ましく、前記 π 共役系骨格として芳香族系化合物を含んでいるものがより好ましい。

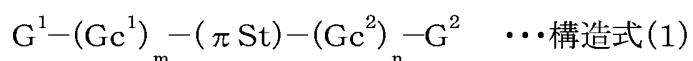
前記 π 共役系骨格は、例えば、ベンゼン環のように炭素の単結合と二重結合とが順番に繰り返している構造を有し、該構造中に比較的自由に動ける π 電子が存在し、該 π 電子が該構造中を自由に移動可能であるため、電気伝導性を示す。

[0016] 前記カルコゲン原子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、酸素原子(O)、硫黄原子(S)、セレン原子(Se)、テルル原子(Te)、などが好適に挙げられる。これらの中でも、酸素原子、硫黄原子などが特に好ましい。前記2つのカルコゲン原子を含む置換基における該2つのカルコゲン原子は、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

前記2つのカルコゲン原子を含む置換基としては、該2つのカルコゲン原子により、前記金属イオン対に配位結合可能であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記カルコゲン原子として酸素原子(O)を2つ含むカル

ボキシシル基、前記カルコゲン原子として硫黄原子(S)を2つ含むジチオカルボキシシル基、ジセレノカルボキシシル基、ジテルロカルボキシシル基、などが挙げられる。これらは、1種単独で有していてもよいし、2種以上を有していてもよく、これらの中でも、カルボキシシル基及びジチオカルボキシシル基のいずれかであるのが好ましい。

- [0017] 前記架橋配位子の具体的構造として、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、下記構造式(1)で表されるものが好適に挙げられる。



- [0018] 前記構造式(1)中、 G^1 及び G^2 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、金属に配位結合可能な2つのカルコゲン原子を含む置換基を表す。

前記置換基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、カルボキシシル基、ジチオカルボキシシル基、ジセレノカルボキシシル基、ジテルロカルボキシシル基、などが好適に挙げられる。これらは、1種単独で有していてもよいし、2種以上を有していてもよいが、これらの中でも、カルボキシシル基及びジチオカルボキシシル基のいずれかであるのが好ましい。

- [0019] 前記 $(Gc^1)_m-(\pi St)-(Gc^2)_n$ は、ドナー性及びアクセプター性の少なくともいずれかの性質を示す π 共役系骨格を含む直鎖状分子を表す。

- [0020] 前記 Gc^1 及び Gc^2 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、炭化水素基を表し、該炭化水素基は、更に置換基により置換されていてもよい。

前記炭化水素基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、などが挙げられる。これらは、1種単独であってもよいし、2種以上であってもよく、これらの中でも、剛直性、対称性の点で、アリール基であるのが好ましい。

- [0021] 前記アリール基としては、例えば、炭素数が通常6〜60程度のものが好ましく、芳香族系単環基、4つ以下の芳香族環の結合基、5環以下の縮合芳香族環を有しかつ炭素、酸素、窒素及び硫黄の原子数の合計が50以下である基、などが好適に挙げられる。

前記芳香族系単環基としては、例えば、フェニル、トリル、キシリル、クメニル、スチリル、メシチル、シンナミル、フェネチル、ベンズヒドリル、などが挙げられ、これらは置換

基で置換されていてもよい。

前記4つ以下の芳香族環の結合基としては、例えば、ナフチル、アントリル、フェナントリル、インデニル、アズレニル、ベンズアントラセニル、などが挙げられ、これらは置換基で置換されていてもよい。

前記5環以下の縮合芳香族環を有しかつ炭素、酸素、窒素及び硫黄の原子数の合計が50以下である基としては、例えば、ピロリル、フリル、チエニル、ピリジル、キノリル、イソキノリル、イミダゾイル、ピリジニル、ピロロピリジニル、チアゾイル、ピリミジニル、チオフェニル、インドリル、キノリニル、ピリニル、アデニル、などが挙げられ、これらは置換基で置換されていてもよい。

前記置換基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アラルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アールールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基、などが挙げられる。

[0022] 前記 π Stは、ドナー性及びアクセプター性の少なくともいずれかを示す π 共役系骨格を含む基を表す。なお、前記 π Stとしては、前記ドナー性のみを示す分子(ドナー性分子)であってもよいし、前記アクセプター性のみを示す分子(アクセプター分子)であってもよく、また、一分子内にドナー性分子(ドナー性部位)とアクセプター性分子(アクセプター部位)とを有する分子であってもよい。

ここで、前記ドナー性分子(「電子供与体」又は「electron donor」ともいう)及び前記アクセプター性分子(「電子受容体」又は「electron acceptor」ともいう)は、電荷移動相互作用において、電子を授受する分子であり、これらは相手の物質によって相対的に決まり、一般に、イオン化ポテンシャルが小さく電子を放出し易い分子はドナー性を示す傾向が強く、一方、電子親和力が大きく電子を受け取り易い分子はアクセプター性を示す傾向が強く、例えば、TTF(テトラシアフルバレン)系分子ならばドナー性を示す傾向が強く、TCNQ(テトラシアノキノジメタン)系分子ならばアクセプター性を示す傾向が強い。

[0023] 前記アクセプター分子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することが

でき、例えば、キノン系化合物、TCNQ(テトラシアノキノジメタン)系化合物、ポリニトロ化合物、フルオレン化合物、ペルシアノ化合物、遷移金属配位錯塩系化合物、その他のアクセプター化合物、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

なお、前記遷移金属配位錯塩系化合物としては、配位子マロノニトリルジチオラート(mnt)、ジチオールチオンジチオラート(dmit)、エチレンジチオラート(edt)、ビストリフルオロメチレンジチオラート(tfd)、ジチオオキサラート(dto)などは硫黄に配位し、オキサラート(ox)は酸素に配位する。

[0024] 前記キノン系化合物としては、例えば、p-ベンゾキノン類、o-ベンゾキノン類、1,4-ナフトキノン類、ジフェノキノン類などが挙げられる。

前記p-ベンゾキノン類としては、例えば、2,3,5,6-テトラシアノ-(p-シアニル)、2,3-ジブromo-5,6-ジシアノ-ベンゾキノン(DBDQ)、2,3-ジブromo-5,6-ジシアノ-ベンゾキノン(DDQ)、2,3-ジヨード-5,6-ジシアノ-ベンゾキノン(DIDQ)、2,3-ジシアノ-ベンゾキノン($Q(CN)_2$)、p-ブromアニル-ベンゾキノン(QBr_4)、p-クロラニル-ベンゾキノン(QCl_4)、p-ヨードアニル-ベンゾキノン(QI_4)、p-フルオラニル-ベンゾキノン(QF_4)、2,5-ジクロロ-ベンゾキノン($2,5-QCl_2$)、2,6-ジクロロ-ベンゾキノン($2,6-QCl_2$)、クロラニル酸($QCl_2(OH)_2$)、ブromアニル酸($BBr_2(OH)_2$)、2,5-ジヒドロキシ- $Q(OH)_2$ 、2,5-ジクロロ-3,6-ジメチル-ベンゾキノン(QCl_2Me_2)、2,5-ジブromo-3,6-ジメチル-ベンゾキノン(QBr_2Me_2)、BTDAQ、p-ベンゾキノン、2,5-ジメチル-ベンゾキノン($2,5-QMe_2$)、2,6-ジメチル-ベンゾキノン($2,6-QMe_2$)、ジュロ-(テトラメチル)(QMe_4)、などが挙げられる。

前記o-ベンゾキノン類としては、例えば、o-ブromアニル-ベンゾキノン($o-QBr_4$)、o-クロラニル-ベンゾキノン($o-QCl_4$)、などが挙げられる。

前記1,4-ナフトキノン類としては、例えば、2,3-ジシアノ-5-ニトロ-ナフトキノン(DCNNQ)、2,3-ジシアノ-ナフトキノン(DCNQ)、2,3-ジクロロ-5-ニトロ-ナフトキノン(Cl_2NNQ)、2,3-ジクロロ-ナフトキノン(Cl_2NQ)、1,4-ナフトキノン(NQ)、などが挙げられる。

前記ジフェノキノン(DQ)類としては、例えば、3,3',5,5'-テトラブromo-ジフェノ

キノン(TBDQ)、3, 3', 5, 5'-テトラクロロジフェノキノン(TCDQ)、ジフェノキノン(DQ)、などが挙げられる。

[0025] 前記TCNQ(テトラシアノキノジメタン)系化合物としては、例えば、テトラフルオロ-テトラシアノキノジメタン(F_4 TCNQ)、トリフルオロメチル-テトラシアノキノジメタン(CF_3 TCNQ)、2, 5-ジフルオロ-テトラシアノキノジメタン(F_2 TCNQ)、モノフルオロ-テトラシアノキノジメタン(FTCNQ)、TNAP、TCNQ、デシル-テトラシアノキノジメタン(C_{10} TCNQ)、メチル-テトラシアノキノジメタン(MeTCNQ)、ジヒドロバレン-テトラシアノキノジメタン(DHBTCTNQ)、テトラヒドロバレン-テトラシアノキノジメタン(THBTCTNQ)、ジメチル-テトラシアノキノジメタン(Me_2 TCNQ)、ジエチル-テトラシアノキノジメタン(Et_2 TCNQ)、ベンゾ-テトラシアノキノジメタン(TCINNQ)、ジメトキシ-テトラシアノキノジメタン($(MeO)_2$ TCNQ)、BTDA-TCNQ、ジエトキシ-テトラシアノキノジメタン($(EtO)_2$ TCNQ)、テトラメチル-テトラシアノキノジメタン(Me_4 TCNQ)、テトラシアノアントラキノジメタン(TCAQ)、などが挙げられる。

[0026] 前記ポリニトロ化合物としては、例えば、テτραニトロビフェノール(TNBP)、ジニトロビフェニル(DNBP)、ピクリン酸、トリニトロベンゼン(TNB)、2, 6-ジニトロフェノール、2, 4-ジニトロフェノール、などが挙げられる。

前記フルオレン化合物としては、例えば、9-ジシアノメチレン-2, 4, 5, 7-テτραニトロ-(DTENF)、9-ジシアノメチレン-2, 4, 7-トリニトロ-(DTNF)、2, 4, 5, 7-テτραニトロフルオレノン(TENF)、2, 4, 7-トリニトロフルオレノン(TNF)、などが挙げられる。

前記ペルシアノ化合物としては、例えば、 $(TBA)_2HCTMM$ 、 $(TBA)_2HCD AHD$ 、 $K \cdot CF$ 、 $TBA \cdot PCA$ 、 $TBA \cdot MeOTCA$ 、 $TBA \cdot EtOTCA$ 、 $TBA \cdot PrOTCA$ 、 $(TBA)_2HCP$ 、ヘキサシアノブタジエン(HCBD)、テトラシアノエチレン(TCNE)、1, 2, 4, 5-テトラアイアノベンゼン(TCNB)、などが挙げられる。

前記遷移金属配位錯塩系化合物としては、例えば、 $(TPP)_2Pd(dto)_2$ 、 $(TPP)_2Pt(dto)_2$ 、 $(TPP)_2Ni(dto)_2$ 、 $(TPP)_2Cu(dto)_2$ 、 $(TBA)_2Cu(ox)_2$ 、などが挙げられる。

前記その他のアクセプター化合物としては、例えば、有機閉殻陰イオン、DCNQI

系化合物、ポリシアノ化合物、 I_2 、 $TBA \cdot I$ 、 $TBA \cdot I_3$ 、 $TBA \cdot I_5$ 、などが挙げられる。

[0027] 前記ドナー分子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、芳香族炭化水素化合物、TTF化合物、TTT化合物、アジン化合物、アミン化合物、その他のドナー化合物、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0028] 前記芳香族炭化水素化合物としては、例えば、テトラセン(ナフタセン)、ペリレン、アントラセン、コロネン、ピレン、クリセン、フェナントレン、ナフタレン、p-ジメトキシベンゼン、ヘキサメトキシトリフェニレン(HMTP)、などが挙げられる。

前記TTF化合物としては、例えば、HMTTF、OMTTF、TMTTF、BEDO-TTF、 $TTeC_1$ -TTF、TMTSF、EDO-TTF、HMTSF、TTF、EOET-TTF、EDT-TTF、 $(EDO)_2$ DBTTF、 TSC_1 -TTF、HMTTeF、HMTTeF、BEDT-TTF、 C_7 TET-TTF、 TTC_1 -TTF、TSF、DBTTF、などが挙げられる。

前記TTT化合物としては、例えば、テトラチオテトラセン(TTT)(テトラチオナフタセン、TTN)、テトラセレン(OTST)、テトラテルロー(TTeT)、などが挙げられる。

[0029] 前記アジン化合物としては、例えば、フェノチアジン化合物、フェノセレナジン化合物、フェナジン化合物、などが挙げられる。

前記フェノチアジン化合物としては、例えば、ジベンゾ[c, d]-フェノチアジン、ベンゾ[c]-フェノチアジン、フェノチアジン、N-メチルフェノチアジン、などが挙げられる。

前記フェノセレナジン化合物としては、例えば、ジベンゾ[c, d]-フェノセレナジン、などが挙げられる。

前記フェナジン化合物としては、例えば、N, N-ジメチルフェナジン、フェナジン、などが挙げられる。

[0030] 前記アミン化合物としては、例えば、モノアミン化合物、ジアミン化合物、などが挙げられる。

前記モノアミン化合物としては、例えば、N, N-ジエチル-m-トルイジン、N, N-ジエチルアニリン、N-エチル-o-トルイジン、ジフェニルアミン、スカトール、インドール、N, N-ジメチル-o-トルイジン、o-トルイジン、m-トルイジン、アニリン、o-クロロア

ニリン、*o*-ブロモアニリン、*p*-ニトロアニリン、などが挙げられる。

前記ジアミン化合物としては、例えば、*p*-フェニレンジアミン化合物、ベンジジン化合物、ジアミノピレン化合物、などが挙げられる。

前記*p*-フェニレンジアミン化合物としては、例えば、N, N, N', N'-テトラメチル-2, 3, 5, 6-テトラメチル-(ジュレンジアミン) (TMPD)、*p*-フェニレンジアミン、などが挙げられる。

前記ベンジジン化合物としては、例えば、N, N, N', N'-テトラメチルベンジジン(N, N'-TMB)、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン(3, 5-TMB)、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、ベンジジン、3, 3'-ジブromo-5, 5'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジクロロ-5, 5'-ジメチルベンジジン、などが挙げられる。

前記ジアミノピレン類としては、例えば、1, 6-ジアミノピレン(DAP)、などが挙げられる。

[0031] 前記その他のドナー化合物としては、例えば、ポリカルコゲノポリアセン系化合物、ピチオピラン系化合物、テトラチアペンタレン系化合物、キノビスジチオール系化合物、遷移金属配位錯塩系化合物、有機閉殻陽イオン、1, 4, 6, 8-テトラキスジメチルアミノピレン(TDAP)、1, 6-ジチオピレン(DTPY)、デカメチルフェロセン、フェロセン、などが挙げられる。

[0032] 前記 $(Gc^1)_m - (\pi St) - (Gc^2)_n$ が、ドナー性及びアクセプター性のいずれかの性質を有するかは、該構造中に含まれる前記ドナー分子のイオン化ポテンシャルの大きさ、又は前記アクセプター分子の電子親和力の大きさによって区別することができる。

[0033] 前記アクセプター分子乃至該アクセプター性を示す架橋配位子における電子親和力としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、2eV以上であるのが好ましい。

なお、前記電子親和力は、例えば、逆光電子分光法により測定することができる。

[0034] 前記ドナー分子乃至ドナー性を示す架橋配位子におけるイオン化ポテンシャルとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、6eV以上であるのが好ましい。

なお、前記イオン化ポテンシャルは、例えば、光電子分光法により測定することがで

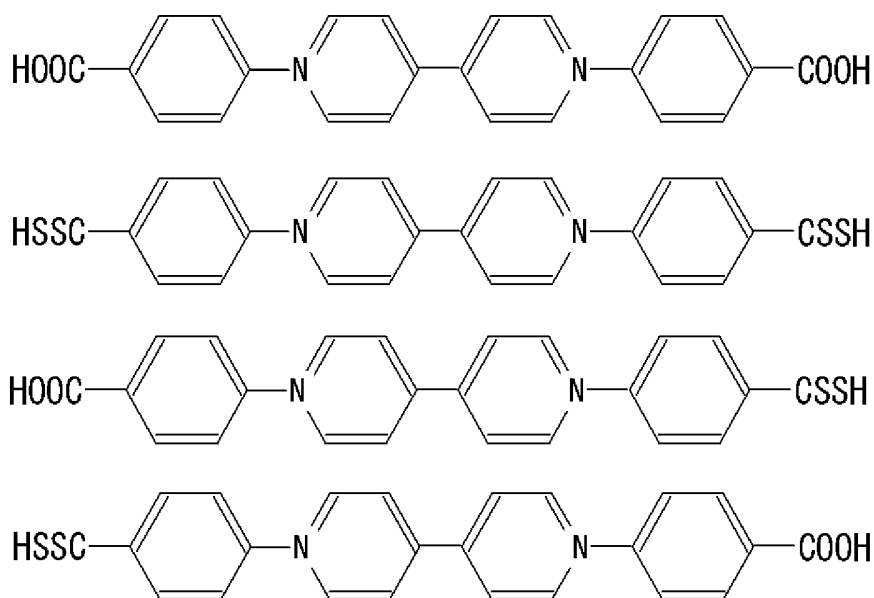
きる。

[0035] なお、前記ドナー性及びアクセプター性の少なくともいずれかの性質を示す π 共役系骨格を含む直鎖状分子の中でも、剛直性、対称性の点で、4,4'-ビピリジニウムが特に好ましい(前記(π St)が4,4'-ビピリジニウム基であるのが特に好ましい)。なお、該4,4'-ビピリジニウムは、前記アクセプター分子である。

[0036] 前記m及びnは、整数を表し、mは、剛直性、安定性の点で、0〜10が好ましく、0〜3がより好ましい。nは、剛直性、安定性の点で、0〜10が好ましく、0〜3がより好ましい。

[0037] 前記架橋配位子の好ましい具体例としては、下記構造式の少なくともいずれかで表される化合物が好ましい。

[化1]



[0038] 前記架橋配位子としては、特に制限はなく、公知の化合物の中から適宜選択することができ、合成品であつてよいし、市販品であつてもよい。なお、前記架橋配位子の製造乃至合成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0039] 本発明の架橋配位子は、各種分野において好適に使用することができるが、以下に説明する本発明の金属錯体、本発明の金属錯体集積構造物等に好適に使用することができる。

[0040] (金属錯体)

本発明の金属錯体は、前記2つの金属イオンからなる金属イオン対と、該金属イオン対に配位する、上述した本発明の架橋配位子とを少なくとも有してなり、必要に応じて置換基等を有してなる。

[0041] 前記金属イオン対を構成する金属イオンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、金属絶縁体転移が起こる可能性があり、外場によって金属錯体鎖のスイッチングを制御可能な点で、例えば、ニッケルイオン、パラジウムイオン、白金イオン、銅イオン、ルテニウムイオン、などが好適に挙げられる。

前記金属イオン対における2つの金属イオンの種類としては、互いに同種であってもよいし、異種であってもよいが、一般に同種のものが好ましい。

[0042] 前記金属イオン対の一つに対して配位する前記架橋配位子の数としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、通常、1〜4であり、2及び4が好ましい。

前記架橋配位子の数が、2である場合には、前記金属イオン対に対し、2つの前記架橋配位子が対向して配位(略直線状に配向)するのが好ましい。このとき、前記金属イオン対の数は、1であってもよいし、2以上であってもよく、2以上である場合には、前記金属錯体を、前記金属イオン対と前記架橋配位子との繰返し構造で形成される一次元の金属錯体鎖とすることができる。

[0043] また、前記架橋配位子の数が、4である場合には、前記金属イオン対に対し、4つの前記架橋配位子が互いに等間隔に、略直交方向に2つずつ配向(4方向から配向)するのが好ましい。このとき、前記金属イオン対の数は、1であってもよいし、2以上であってもよく、2以上である場合には、前記金属錯体を、前記金属イオン対と前記架橋配位子とで形成される二次元の格子状構造乃至マトリクス構造の金属錯体とすることができる。

なお、前記二次元の格子状構造乃至マトリクス構造を有する前記金属錯体においては、前記金属イオン対と前記架橋配位子との繰返し構造で形成される一次元鎖及び該一次元鎖と略並行に配向した他の一次元鎖とからなる一次元鎖群(X軸方向鎖)と、該一次元鎖群と略直交方向に配向した他の一次元鎖群(Y軸方向鎖)とが存在

する。

[0044] 本発明の金属錯体における、前記金属イオン対と前記架橋配位子とで形成される一次元鎖に電場を印加すると、該一次元鎖としての金属錯体に電流が流れる。また、前記二次元の格子状構造乃至マトリクス構造を有する前記金属錯体における、前記X軸方向鎖と前記Y軸方向鎖とに電場を印加すると、前記架橋配位子が、ドナー性及びアクセプター性の少なくともいずれかの性質を示す π 共役骨格を有するため、前記X軸方向鎖と前記Y軸方向鎖との間での電荷移動を生じさせることができる。

[0045] ここで、本発明の金属錯体の一構造例について図面を参照しながら説明する。図1及び図2に示す金属錯体は、金属イオンMを2つ有してなる金属イオン対と、該金属イオン対に対向して配位する2つの第一の架橋配位子1と、前記金属イオン対に対して前記2つの架橋配位子と略直交方向に配位する2つの第二の架橋配位子1とを有してなり、前記金属イオン対と前記第一の架橋配位子との繰返し構造で形成されるX軸方向鎖2と、前記金属イオン対と前記第二の架橋配位子との繰返し構造で形成され、前記X軸方向鎖と略直交方向に配向したY軸方向鎖3とを有する。

この金属錯体においては、X軸方向鎖2及びY軸方向鎖3が略同一平面上に存在し、これらを形成する前記金属イオン対、前記架橋配位子が同一平面上に存在する。また、図2に示すように、X軸方向鎖2として、 X^1 鎖、 X^2 鎖、 X^3 鎖 $\cdots$ を含み、Y軸方向鎖3として、 Y^1 鎖、 Y^2 鎖、 Y^3 鎖 $\cdots$ を含む金属錯体は、二次元の格子状構造乃至マトリクス構造を有する。

[0046] 本発明の金属錯体の製造乃至合成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択した方法、例えば、金属塩($NiCl_2$ 、 K_2PtCl_4 等)と前記架橋配位子とを反応させる方法、などが好適に挙げられる。このような方法の具体例としては、1,1'-ビス(4-カルボキシフェニル)-4,4'-ビピリジニウムクロライドをアセトニトリル中で、水酸化テトラブチルアンモニウムを添加し溶解させて溶液を調製し、この溶液に等モル量の塩化ニッケルのメタノール溶液を混合することにより、前記金属錯体としてのニッケル錯体の褐色沈殿を得る方法などが挙げられる。

本発明の金属錯体は、各種分野において好適に使用することができ、以下に説明する本発明の金属錯体集積構造物に特に好適に使用することができる。

[0047] (金属錯体集積構造物)

本発明の金属錯体集積構造物は、上述した本発明の金属錯体と、該金属錯体における金属イオン対の金属イオンに結合した連結配位子とを有してなり、更に必要に応じてその他の構造等を有してなる。

[0048] 前記連結配位子が、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ハロゲン原子、ピラジン化合物、ビピリジン化合物、これらの誘導体などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、などが挙げられる。

前記ピラジン化合物としては、例えば、ピラジンなどが好適に挙げられる。

前記ビピリジン化合物としては、例えば、4,4'-ビピリジン化合物などが好適に挙げられる。

[0049] 本発明の金属錯体集積構造体の好ましい態様としては、例えば、前記架橋配位子と前記金属イオン対とが略同一平面上に交互に配列し、前記金属イオン対の一つに対し4つの架橋配位子が略直交方向に配位してなる第一の金属錯体と、前記架橋配位子と前記金属イオン対とが略同一平面上に交互に配列し、前記金属イオン対の一つに対し4つの架橋配位子が略直交方向に配位してなる第二の金属錯体と、前記第一の金属錯体における前記金属イオン対と、前記第二の金属錯体における前記金属イオン対とを連結する連結配位子とを有してなる態様が好ましく、前記架橋配位子と前記金属イオン対とが略同一平面上に交互に配列し、前記金属イオン対の一つに対し4つの架橋配位子が略直交方向に配位してなる金属錯体を複数有してなり、互いに隣接して位置する前記金属錯体が連結配位子により連結された態様がより好ましく、この態様の場合、前記金属イオン対の一つに対し略直交方向に配位してなる4つの架橋配位子と、該金属イオン対に対して結合する2つの連結配位子とが、互いに略直交方向に位置するのがより好ましい。また、前記架橋配位子と前記金属イオン対とが交互に繰り返されてなる一次元の金属錯体鎖、及び該金属錯体鎖と同方向に配向した金属錯体鎖(X軸方向鎖)からなる第一の金属錯体鎖群(X軸方向鎖群)と、前記架橋配位子と前記金属イオン対とが交互に繰り返されてなる一次元の金属錯体

鎖(Y軸方向鎖)からなり、前記一の金属錯体鎖群と略直交方向に配向した第二の金属錯体鎖群(Y軸方向鎖群)とで形成されたアドレスラインと、前記金属イオン対と前記連結配位子とが交互に繰り返されてなる一次元の導電性パスライン、及び該導電性パスライン(Z軸方向鎖)からなる導電性パスライン群(Z軸方向鎖群)とを有してなり、三次元構造の三端子分子トランジスタとして用いられる態様が特に好ましい。前記金属錯体集積構造物の場合、前記第一の金属錯体鎖群(X軸方向鎖群)及び前記第二の金属錯体鎖群(Y軸方向鎖群)の少なくともいずれかに電場を印加すると、前記導電性パスライン群(Z軸方向鎖群)に電荷移動を誘起し、一次元鎖の前記金属錯体に流れる電流をスイッチ可能である点で好ましい。

[0050] 本発明の金属錯体集積構造物の製造乃至合成は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択した方法に従って行うことができるが、該金属錯体集積構造物を構成乃至形成する分子の自己配列化乃至自己集積化を利用することにより、極めて効率的に行うことができる。この分子の自己配列化乃至自己集積化を利用することにより、分子が規則正しく配列した金属錯体集積構造物が効率よく形成され、例えば、前記架橋配位子として、アクセプター性を示す剛直な直鎖状分子の両端にカルボキシル基を有してなる化合物を用い、該架橋配位子をニッケル、白金等による前記金属イオン対に、4方向から配位させることにより、前記X軸方向鎖及び前記Y軸方向鎖を含む格子状構造乃至マトリクス構造の金属錯体(平面分子)が形成される。即ち、前記金属イオン対に対して、カルボキシル基、ジチオカルボキシル基等の前記2つのカルコゲン原子によって配位する置換基を有する前記架橋配位子は、該金属イオン対に対し、互いに略垂直方向から配位(略等間隔に位置して配位)して、二次元マトリクス構造を形成する。一方、ニッケル等の前記金属イオン対を、配位平面の上下側から前記連結配位子としてのハロゲンイオン等で架橋させることによって、前記Z軸方向鎖が形成される。そして、前記X軸方向鎖及び前記Y軸方向鎖を含む格子状構造乃至マトリクス構造を有する前記金属錯体(平面分子)を、前記連結配位子を介して積層させることによって、前記X軸方向鎖、前記Y軸方向鎖、及びZ軸方向鎖を含む三次元構造ネットワーク(分子素子)が形成された前記金属錯体集積構造物が得られる。

[0051] ここで、この三次元ネットワークが形成された前記金属錯体集積構造物は、前記Z

軸方向鎖を導電パスとし、前記X軸方向鎖及び前記Y軸方向鎖を、それぞれX軸方向及びY軸方向のアドレスラインとすれば、前記金属イオン対との配位部位を三端子分子トランジスタとみなすことができる。

この三端子分子トランジスタの動作原理は、電荷移動による前記Z軸方向鎖へのキャリアドーピングの利用にあり、前記X軸方向鎖及び前記Y軸方向鎖を含む格子状構造乃至マトリクス構造の金属錯体(平面分子)は、前記架橋配位子がドナー性及びアクセプター性の少なくともいずれかを示す π 共役骨格を有するため、前記X軸方向鎖及び前記Y軸方向鎖の少なくともいずれかに電場を印加すると、前記Z軸方向鎖と前記X軸方向鎖及び前記Y軸方向鎖との間での電荷移動が生じる。その結果、前記Z軸方向鎖にキャリア(電子及び正孔の少なくともいずれか)がドーピング(キャリアドーピング)され、該Z軸方向鎖の伝導性をスイッチさせることが可能となる。この場合、前記X軸方向鎖及び前記Y軸方向鎖にアクセプター性を持たせるため、前記架橋配位子として4,4'-ビピリジニウム等を用いるのが好ましい。

[0052] また、前記金属錯体集積構造物は、前記X軸方向鎖、前記Y軸方向鎖、及び前記Z軸方向鎖が、前記金属錯体集積構造物の末端にまで延設されているため、これらの鎖の末端を電極端子等で接続することで、バルク内に配列した分子素子を個別に制御でき、分子スケールのマトリクス回路として機能させることができる。

[0053] ここで、本発明の金属錯体集積構造物の一構造例について図面を参照しながら説明する。図3に示す金属錯体集積構造物は、(1)金属イオンMを2つ有してなる金属イオン対と、該金属イオン対に対向して配位する2つの第一の架橋配位子1と、前記金属イオン対に対して前記2つの架橋配位子と略直交方向に配位する2つの第二の架橋配位子1とを有してなり、前記金属イオン対と前記第一の架橋配位子との繰返し構造で形成されるX軸方向鎖2と、前記金属イオン対と前記第二の架橋配位子との繰返し構造で形成され、前記X軸方向鎖と略直交方向に配向したY軸方向鎖3とを有する格子状構造乃至マトリクス構造の金属錯体(平面構造)と、(2)該金属錯体における前記金属イオン対に対し、X軸方向鎖2及びY軸方向鎖3と略直交方向に結合した連結配位子Xとで形成された三次元マトリクス構造を有する。

この金属錯体集積構造物においては、前記金属錯体における前記金属イオン対と

、前記連結配位子との繰返し構造で形成されるZ軸方向鎖4が存在するため、X軸方向鎖2及びY軸方向鎖3を、それぞれX軸方向及びY軸方向のアドレスラインとし、X軸方向鎖2とY軸方向鎖3の少なくともいずれかに電場を印加し、Z軸方向鎖4に電荷移動を誘起させることにより、該X軸方向鎖及びY軸方向鎖に流れる電流をスイッチすることができる。

[0054] 本発明の金属錯体集積構造物は、各種分野において好適に使用することができるが、以下に説明するナノスケールの分子素子、マトリクス回路、分子機能デバイス、論理回路等として好適に応用可能である。

[0055] <分子素子>

本発明の金属錯体集積構造物は、上述のような構造及び機能を有するため、分子素子として好適に応用可能である。

本発明の金属錯体集積構造物を該分子素子に応用した分子素子においては、前記X軸方向鎖、Y軸方向鎖、及びZ軸方向鎖が互いに略直交方向に交差した単結晶乃至薄膜状の構造を有し、その末端に、前記X軸方向鎖、前記Y軸方向鎖、及び前記Z軸方向鎖がそれぞれ延設されている。このため、前記X軸方向鎖及び前記Y軸方向鎖の少なくともいずれかに、電極端子を接続し、該単結晶の外部から電場を印加して電気信号を伝達すると、前記Z軸方向鎖中にキャリアがドーピングされ、絶縁状態から金属状態乃至超伝導状態へと電気伝導性のスイッチングを行うことができる。一方、電場の印加量を変化させ、前記X軸方向鎖又は前記Y軸方向鎖と、前記Z軸方向鎖との間の電位差を制御すると、逆に金属乃至超伝導状態から絶縁状態へのスイッチングを行うことができる。その結果、前記X軸方向鎖及び前記Y軸方向鎖と、前記Z軸方向鎖との間で電荷移動が生じ、前記単結晶の内部まで制御可能な分子レベルの微細なスイッチング素子機能を有する分子素子を設計することができる。

[0056] <マトリクス回路>

本発明の金属錯体集積構造物は、上述のような構造及び機能を有するため、マトリクス回路として好適に応用可能である。

本発明の金属錯体集積構造物を応用したマトリクス回路においては、図2に示すように、金属イオンMを2つ有してなる金属イオン対に、架橋配位子1が配位してなる繰

返し構造を有するX軸方向鎖 X^1 、 X^2 、 X^3 …からなるX軸方向鎖群と、前記金属イオン対に、架橋配位子1が配位してなる繰返し構造を有し、かつ前記X軸方向鎖と略直交方向に配向するY軸方向鎖 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 …からなるY軸方向鎖群とが同一平面上に存在し、二次元の格子状構造乃至マトリクス構造を有する金属錯体(平面分子)が形成されている。そして、該金属錯体(平面分子)が積層され、これらの内の互いに隣接するもの同士が、図3に示すように、連結配位子Xによって結合されることにより、前記金属イオン対と前記連結配位子Xとの繰返し構造のZ軸方向鎖4が形成された三次元マトリクス構造が発現している。前記X軸方向鎖、前記Y軸方向鎖、及び前記Z軸方向鎖はそれぞれ、前記金属錯体集積構造物の末端まで延設しているため、そこに電極端子を接続することにより、バルク内に配列した分子素子を個別に制御でき、分子スケールの三次元マトリクス回路として機能させることができる。

[0057] このため、前記X軸方向鎖、前記Y軸方向鎖、及び前記Z軸方向鎖を有する分子素子を、例えば、図4に示すように、前記X軸方向鎖及び前記Y軸方向鎖をそれぞれX方向及びY方向のアドレスラインとし、前記Z軸方向鎖を導電性パスとして、これらにX軸及びY軸の電極端子を接続し、各分子素子に入出力信号を伝達する機能を担わせることにより、X軸及びY軸の電場入力によって交差点における分子素子を個別にON/OFF切替することが可能となる。なお、図4における積層構造のうち、最下層は、基板電極を意味し、その上の層は、マトリクス層を意味し、その上の層は発光分子層を意味し、最上層は、透明電極を意味する。また、最上層から上方に向かう矢印は、発光を意味し、X軸及びY軸に沿って伸びる直線は、アドレスラインを意味する。

[0058] <分子機能デバイス>

本発明の金属錯体集積構造物は、上述のような構造・機能を有するため、分子機能デバイスとして応用可能である。

本発明の分子機能デバイスとしては、前記金属イオン対と前記架橋配位子との繰返し構造のX軸方向鎖及びY軸方向鎖を含む金属錯体(平面分子)が積層され、隣接する前記金属錯体における前記金属イオン対が前記連結配位子によって結合されてなる金属錯体集積構造物を有してなる多層薄膜構造を有するものなどが好適に

挙げられる。

前記多層薄膜構造を製造する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、電解合成法又はLB法の操作を繰り返して製膜する方法、などが挙げられる。該多層薄膜構造からなる分子機能デバイスは、電子状態の変化乃至それに伴う発光、記憶、構造変化、及び演算の少なくともいずれかの機能を分子単位で制御可能である。

[0059] 前記分子機能デバイスにおいては、前記X軸方向鎖、前記Y軸方向鎖、及び前記Z軸方向鎖の少なくともいずれかが機能性分子を末端に有してもよい。そうすると、該分子機能デバイスに該機能性分子に基づく新たな機能、例えば発光、記憶、構造変化、演算等の機能を付与することができ、このような機能が付与された分子機能デバイスは、演算装置、ディスプレイ、メモリ等として応用可能である。

前記機能性分子を末端に導入した前記分子機能デバイスの具体例としては、図5に示すように、前記X軸方向鎖、前記Y軸方向鎖、及び前記Z軸方向鎖の少なくともいずれかが、末端にアルキル鎖(アルキル基、図5中「R」で表されたもの)を有し、該アルキル基に前記機能性分子としてのフラーレン(図5中、サッカーボール構造に示されたもの)を捕捉させてなる態様、などが挙げられる。

[0060] また、前記機能性分子を末端に導入した前記分子機能デバイスの具体例としては、図4に示すように、該金属錯体鎖の一端側に発光分子層、透明電極をこの順に積層し、他端側に基板電極を設けることにより、前記金属錯体鎖からの通電によって発光可能なディスプレイが実現される。なお、このディスプレイにおいては、前記金属錯体鎖に対し個々に導電可能な接続を行うことが不要であり、上下から挟み込む電極基板間に通電を行うのみでディスプレイとして機能するので、微細な加工等は不要である。更に、前記発光分子層に代えて、光学特性可変層、分子構造可変層、分子認識層、などを設けることができ、各種機能を有する分子機能デバイスを設計することができる。

[0061] <論理回路>

本発明の金属錯体集積構造物は、前述のような構造及び機能を有するため、論理回路として応用可能である。

前記金属錯体集積構造物においては、前記X軸方向鎖、前記Y軸方向鎖、及び前記Z軸方向鎖が、該金属錯体集積構造物の末端部まで延設されているので、前記X軸方向鎖、前記Y軸方向鎖、及び前記Z軸方向鎖における末端入力部を、幾つかの領域に分割して各々に電場の入力を与えることにより、特定の出力を与えることが可能な分子レベルの微細な論理回路を設計することができる。

図6は、本発明の金属錯体集積構造物を論理回路としてのAND回路(図6A)及びOR回路(図6B)に応用した一例を示す概略説明図である。なお、図6A及び図6B中、手前側から奥方向に向かう矢印は、入力A及び入力Bを意味し、上方に向かう矢印は、出力Cを意味し、三層構造における中間層は、鎖間導電層を意味する。

[0062] 図6Aに示すように、金属錯体鎖方向に沿って2つの領域に分割し、各々の金属一次元鎖に対する電場印加を入力(入力A及び入力B)、金属錯体鎖方向の電流を出力(出力C)可能に設計した論理回路は、図6Aに示すように、入力A及び入力Bが共に入力された場合にのみ出力Cが出力するAND回路として機能する。

また、図6Bに示すように、金属錯体鎖間に電流を伝える導電層を挿入することで、金属錯体鎖方向に分割された一方を、更に金属錯体鎖間方向に分けて各々に対する電場印加を入力(各々入力A及び入力B)、金属錯体鎖間導電層の反対側に流れる電流を出力(出力C)可能に設計した論理回路は、図6Bに示すように、入力A又は入力Bのいずれかから入力があった場合に出力Cが出力するOR回路として機能する。

このように、電流の入力方法を変えることによって、多様な論理回路を設計することができる。

前記論理回路における演算素子の大きさは、電極端子を接続する精度によって決まり、結晶に端子をペースト等で接着した場合は多数の分子が塊として動作し、走査トンネル顕微鏡(STM)等で分子ワイヤー1本ごとに信号を与えた場合は、分子単位で駆動するナノスケールのデバイスとなる。

[0063] 以上のように、前記X軸方向鎖、前記Y軸方向鎖、及び前記Z軸方向鎖とを互いに相互作用可能に交差させて形成した本発明の金属錯体集積構造物は、分子レベルのスイッチング素子及びその間の配線を同時に実現した、極めて高機能なナノスケ

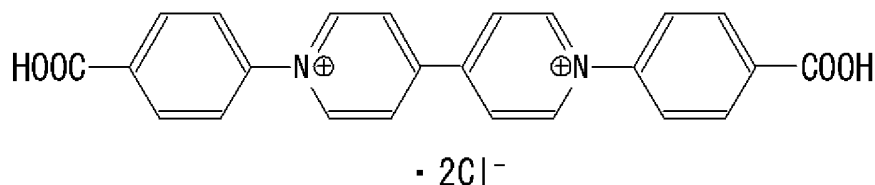
ールデバイスに応用可能である。これは、本発明の前記金属錯体の自己集積化による分子の自発的なパッキングによる作用乃至効果に基づくものであり、これにより、物質的に実現し得る最小スケールの電子回路などが設計可能である。また、本発明の金属錯体集積構造物は、均一な格子構造で得られることから、接続精度の向上に対応して、分子素子の大きさが数分子単位の束になったものから、究極的には単分子サイズまで、何れの段階でも好適に駆動させることができ、目的に応じたスケールのデバイスに応用可能である。

[0064] 本発明の金属錯体集積構造物の製造乃至合成は、分子の自己配列化乃至自己集積化などを利用して行うことができ、目的に応じて適宜選択した方法により行うことができるが、例えば、金属塩(NiCl_2 、 K_2PtCl_4 等)と、架橋配位子との反応生成物を再結晶させることにより行うことができ、また、金属塩(NiCl_2 、 K_2PtCl_4 等)と、架橋配位子との反応生成物である金属錯体を含む溶液を、電解反応(電解合成)することにより行うことができる。なお、前記電解反応(電解合成)においては、前記金属錯体を、アルコール等の溶媒に溶解させ、電気分解により所定の電極上に金属錯体鎖が集積してなる金属錯体集積構造物を析出(結晶化乃至成膜化)させることができる。前記結晶化乃至成膜化において、前記金属錯体(集積型金属錯体)が自己配列化乃至自己集積化される。本発明においては、前記結晶化乃至製膜化の回数は、1回でもよいし、複数回であってもよい。

[0065] なお、前記電解反応(電解合成)において用いる電極としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、白金線、白金板、ITOを蒸着させたガラス板などが挙げられる。また、前記支持電解質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

[0066] 前記電解反応(電解合成)の具体例としては、例えば、以下の通りである。即ち、下記式で表される、1,1'-ビス(4-カルボキシフェニル)-4,4'-ビピリジニウムクロライドをアセトニトリル中で、水酸化テトラブチルアンモニウムを添加することにより溶解した。この溶液に等モル量の塩化ニッケルのメタノール溶液を混合することで、褐色沈殿が得られる。以上により、本発明の金属錯体としてのニッケル錯体が製造される。

[0067] [化2]



[0068] 次に、得られたニッケル錯体を無水メタノールに水酸化テトラブチルアンモニウムを添加することで溶解した。この溶液に支持電解質としての塩化テトラブチルアンモニウムを加えて電解合成(電解酸化)させることで、ニッケル錯体集積構造物の黒色微結晶が電極上に析出した。

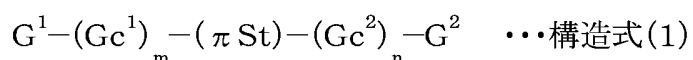
本発明においては、製造条件、材料の組合せ等を適宜調整することにより、前記金属錯体集積構造物を単結晶乃至薄膜等の形態にすることができる。また、該金属錯体集積構造物を基本ユニットとして集積することにより、微細でばらつきがなく、精密かつ正確な構造の分子素子をボトムアップ的に効率よく形成することができる。

[0069] 本発明の金属錯体集積構造物によると、分子レベルで電流のスイッチングが可能であり、電子状態の変化乃至それに伴う発光、記憶、構造変化、演算等の機能を分子単位で制御可能な分子機能デバイスを構築することができ、超高密度、超高速で作動可能な分子素子、マトリクス回路、分子機能デバイス、論理回路(AND回路、OR回路など)等に好適であり、情報通信分野における演算装置、ディスプレイ、メモリ等の各種機器の微細化・精密化に応用可能であり、ナノスケールデバイスを構築可能である。

[0070] 以下、本発明の好ましい態様を付記すると、以下の通りである。

(付記1) ドナー性及びアクセプター性の少なくともいずれかの性質を示す π 共役系骨格を含む直鎖状分子の両末端に、金属に配位結合可能な2つのカルコゲン原子を含む置換基を有してなることを特徴とする架橋配位子。

(付記2) 下記構造式(1)で表される付記1に記載の架橋配位子。



ただし、前記構造式(1)中、 G^1 及び G^2 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、金属に配位結合可能な2つのカルコゲン原子を含む置換基を表す。 $(\text{Gc}^1)_m-(\pi\text{St})-(\text{Gc}^2)_n$ は、ドナー性及びアクセプター性の少なくともいずれかの性質

を示す π 共役系骨格を含む直鎖状分子を表し、 Gc^1 及び Gc^2 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、炭化水素基を表し、該炭化水素基は、更に置換基により置換されていてもよい。 πSt は、ドナー性及びアクセプター性の少なくともいずれれかを示す π 共役系骨格を含む基を表す。 m 及び n は、整数を表す。

(付記3) ドナー性及びアクセプター性の少なくともいずれかの性質を示す π 共役系骨格を含む直鎖状分子が、4,4'-ビピリジニウムを含む付記1から2のいずれかに記載の架橋配位子。

(付記4) (πSt) が、4,4'-ビピリジニウム基である付記2から3のいずれかに記載の架橋配位子。

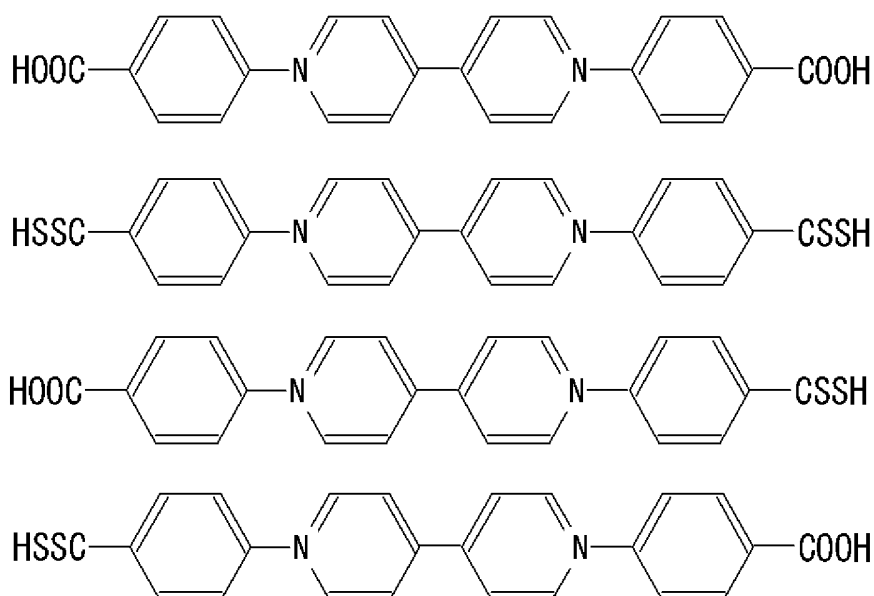
(付記5) (Gc^1) 及び (Gc^2) が、アリール基である付記2から4のいずれかに記載の架橋配位子。

(付記6) 2つのカルコゲン原子を含む置換基における該2つのカルコゲン原子が、互いに同一である付記1から5のいずれかに記載の架橋配位子。

(付記7) 2つのカルコゲン原子を含む置換基が、カルボキシル基及びジチオカルボキシル基のいずれかである付記1から6のいずれかに記載の架橋配位子。

(付記8) 下記構造式の少なくともいずれかで表される付記1から7のいずれかに記載の架橋配位子。

[化6]



(付記9) アクセプター性を示す π 共役系骨格を含む架橋配位子における電子親和力が2eV以上である付記1から8のいずれかに記載の架橋配位子。

(付記10) ドナー性を示す π 共役系骨格を含む架橋配位子におけるイオン化ポテンシャルが6eV以上である付記1から8のいずれかに記載の架橋配位子。

(付記11) 2つの金属イオンからなる金属イオン対と、該金属イオン対に配位する架橋配位子とを少なくとも有してなり、前記架橋配位子が、付記1から10のいずれかに記載の架橋配位子であることを特徴とする金属錯体。

(付記12) 金属イオン対の一つに対し、2つの架橋配位子が配位してなる付記11に記載の金属錯体。

(付記13) 金属イオン対の一つに対し、2つの架橋配位子が対向して配位してなる付記11から12のいずれかに記載の金属錯体。

(付記14) 金属イオン対の一つに対し、4つの架橋配位子が配位してなる付記11に記載の金属錯体。

(付記15) 金属イオン対の一つに対し、4つの架橋配位子が略直交方向に配位してなる付記11から12のいずれかに記載の金属錯体。

(付記16) 架橋配位子と金属イオン対とが略同一平面上に交互に配列し、前記金属イオン対の一つに対し4つの架橋配位子が略直交方向に配位してなる付記11に記載の金属錯体。

(付記17) 架橋配位子と金属イオン対とで形成されたマトリクス構造を有する付記16に記載の金属錯体。

(付記18) 金属イオン対が、ニッケルイオン、パラジウムイオン、及び白金イオンから選択される同種又は異種の組合せである付記11から17のいずれかに記載の金属錯体。

(付記19) 付記11から18のいずれかに記載の金属錯体を有してなり、前記金属錯体における金属イオン対の金属イオンに、連結配位子が結合してなることを特徴とする金属錯体集積構造物。

(付記20) 架橋配位子と金属イオン対とが略同一平面上に交互に配列し、前記金属イオン対の一つに対し4つの架橋配位子が略直交方向に配位してなる第一の金

属錯体と、

架橋配位子と金属イオン対とが略同一平面上に交互に配列し、前記金属イオン対の一つに対し4つの架橋配位子が略直交方向に配位してなる第二の金属錯体と、

前記第一の金属錯体における前記金属イオン対と、前記第二の金属錯体における前記金属イオン対とを連結する連結配位子とを有してなる付記19に記載の金属錯体集積構造物。

(付記21) 架橋配位子と金属イオン対とが略同一平面上に交互に配列し、前記金属イオン対の一つに対し4つの架橋配位子が略直交方向に配位してなる金属錯体を複数有してなり、互いに隣接して位置する前記金属錯体が連結配位子により連結された付記19から20のいずれかに記載の金属錯体集積構造物。

(付記22) 金属イオン対の一つに対し略直交方向に配位してなる4つの架橋配位子と、該金属イオン対に対して結合する2つの連結配位子とが、互いに略直交方向に位置する付記21に記載の金属錯体集積構造物。

(付記23) 連結配位子が、ハロゲン原子、ピラジン、及び4,4'-ビピリジン化合物から選択される少なくとも1種である付記19から22のいずれかに記載の金属錯体集積構造物。

(付記24) 架橋配位子と金属イオン対とが交互に繰り返されてなる一次元の金属錯体鎖、及び該金属錯体鎖と同方向に配向した金属錯体鎖からなる第一の金属錯体鎖群と、

前記架橋配位子と前記金属イオン対とが交互に繰り返されてなる一次元の金属錯体鎖からなり、前記一の金属錯体鎖群と略直交方向に配向した第二の金属錯体鎖群とで形成されたアドレスラインと、

金属イオン対と連結配位子とが交互に繰り返されてなる一次元の導電性パスライン、及び該導電性パスラインからなる導電性パスライン群とを有してなり、

三端子分子トランジスタとして用いられる付記20から23のいずれかに記載の金属錯体集積構造物。

(付記25) 一の金属錯体鎖群及び他の金属錯体鎖群の少なくともいずれかに電場を印加し、導電性パスライン群に電荷移動を誘起し、金属錯体鎖に流れる電流をスイ

ッチ可能な付記24に記載の金属錯体集積構造物。

(付記26) 電子状態の変化乃至それに伴う発光、記憶、構造変化、及び演算の少なくともいずれかの機能を分子単位で制御可能な分子機能デバイスとして用いられる付記から25のいずれかに記載の金属錯体集積構造物。

(付記27) AND回路及びOR回路のいずれかの論理回路として用いられる付記19から26のいずれかに記載の金属錯体集積構造物。

(付記28) 一の金属錯体鎖群における金属錯体鎖、他の金属錯体鎖群における金属錯体鎖、及び導電性パスライン群における導電性パスラインの少なくともいずれかが、その末端に機能性分子を有してなる付記24から27のいずれかに記載の金属錯体集積構造物。

(付記29) 機能性分子が、フラーレンを捕捉したアルキル基である付記28に記載の金属錯体集積構造物。

[0071] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は、下記実施例に何ら限定されるものではない。

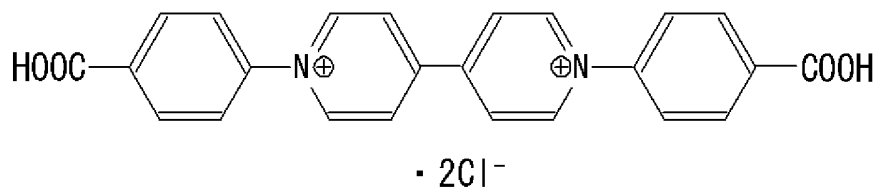
[0072] (実施例1)

—金属錯体集積構造物の製造—

ビピリジニウムを前記 π 共役系骨格として含むアクセプター性を示す本発明の前記架橋配位子を、前記金属イオン対としてのニッケル対に配位させることにより本発明の前記金属錯体を形成すると共に、前記連結配位子としての塩素イオンを前記ニッケル対に配位させることにより本発明の前記金属錯体集積構造物としてのニッケル錯体集積構造物を製造乃至合成した。

即ち、下記式で表される1,1'-ビス(4-カルボキシフェニル)-4,4'-ビピリジニウムクロライドをアセトニトリル中で、水酸化テトラブチルアンモニウムを添加することにより溶解した。この溶液に等モル量の塩化ニッケルのメタノール溶液を混合することで、褐色沈殿を得た。以上により、本発明の前記金属錯体としてのニッケル錯体を合成した。

[0073] [化3]



[0074] 次に、得られたニッケル錯体を無水メタノールに水酸化テトラブチルアンモニウムを添加することで溶解した。この溶液に支持電解質としての塩化テトラブチルアンモニウムを加えて電解合成(電解酸化)させることにより、本発明の前記金属錯体集積構造物であるニッケル錯体集積構造物の黒色微結晶が電極上に析出した。

[0075] 得られたニッケル錯体集積構造物について、単結晶X線構造解析装置(株式会社リガク製)を用いて測定し、図3に示すような三次元構造を有することが確認できた。

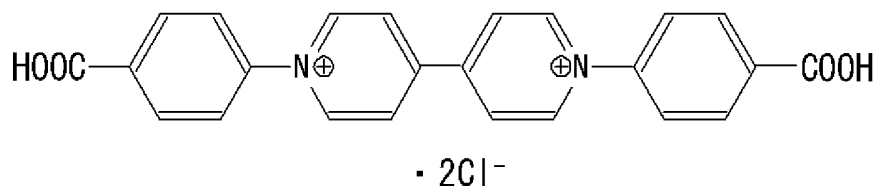
[0076] (実施例2)

—金属錯体集積構造物の製造—

ビピリジニウムを前記 π 共役系骨格として含むアクセプター性を示す本発明の前記架橋配位子を、前記金属イオン対としてのパラジウム対に配位させることにより本発明の前記金属錯体を形成すると共に、前記連結配位子としての塩素イオンを前記パラジウム対に配位させることにより本発明の前記金属錯体集積構造物としてのパラジウム錯体集積構造物を製造乃至合成した。

即ち、下記式で表される1,1'-ビス(4-カルボキシフェニル)-4,4'-ビピリジニウムクロライドをアセトニトリル中で、水酸化テトラブチルアンモニウムを添加することにより溶解した。この溶液に等モル量の塩化パラジウムテトラアンモニウムのメタノール溶液を混合することで、黒色沈殿を得た。以上により、本発明の前記金属錯体としてのパラジウム錯体を合成した。

[0077] [化4]



[0078] 次に、得られたパラジウム錯体を無水メタノールに水酸化テトラブチルアンモニウムを添加することで溶解し、濃縮することで、パラジウム錯体集積構造物の黒色微結晶

が析出した。

[0079] 得られたパラジウム錯体集積構造物について、単結晶X線構造解析装置(株式会社リガク製)を用いて測定し、図3に示すような三次元構造を有することが確認できた。

なお、実施例2で得られた金属錯体集積構造物は、金属錯体が自己集積化により集積されてなる単結晶であり、該金属錯体集積構造物においては、前記X軸方向鎖、前記Y軸方向鎖、及び前記Z軸方向鎖が、前記単結晶の末端部まで延設されていた。

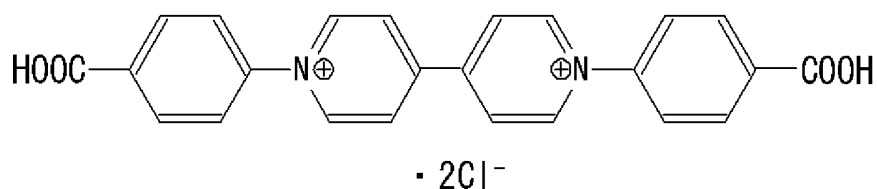
[0080] (実施例3)

—金属錯体集積構造物の製造—

ビピリジニウムを前記 π 共役系骨格として含むアクセプター性を示す本発明の前記架橋配位子を、前記金属イオン対としての白金対に配位させることにより本発明の前記金属錯体を形成すると共に、前記連結配位子としての塩素イオンを前記白金対に配位させることにより本発明の前記金属錯体集積構造物としての白金錯体集積構造物を製造乃至合成した。

即ち、下記式で表される1,1'-ビス(4-カルボキシフェニル)-4,4'-ビピリジニウムクロライドをアセトニトリル中で、水酸化テトラブチルアンモニウムを添加することにより溶解した。この溶液に等モル量の臭化白金テトラブチルアンモニウムのメタノール溶液を混合することで、黒色沈殿を得た。以上により、本発明の前記金属錯体としての白金錯体を合成した。

[0081] [化5]



[0082] 次に、得られた白金錯体を無水メタノールに臭化水素酸を添加することで溶解した。この溶液に支持電解質としての塩化テトラブチルアンモニウムを加えて電解合成(電解酸化)させることで、白金錯体集積構造物の黒色微結晶が電極上に析出した。

[0083] 得られた白金錯体集積構造物について、単結晶X線構造解析装置(株式会社リガ

ク製)を用いて測定し、図3に示すような三次元構造を有することが確認できた。

なお、実施例3で得られた金属錯体集積構造物は、金属錯体が自己集積化により集積されてなる単結晶であり、該金属錯体集積構造物においては、X軸方向鎖、Y軸方向鎖、及びZ軸方向鎖が、前記単結晶の末端部まで延設されていた。

[0084] (実施例4)

実施例1で得られた金属錯体集積構造物は、金属錯体が自己集積化により集積されてなる単結晶であり、前記X軸方向鎖、前記Y軸方向鎖、及び前記Z軸方向鎖が交差した単結晶であり、該X軸方向鎖、該Y軸方向鎖、及び該Z軸方向鎖は、該単結晶端部まで延設された構造となっていた。

前記X軸方向鎖又は前記Y軸方向鎖に、電極端子を接続し、該単結晶の外部から電場を印加して電気信号を伝達すると、前記軸方向の一次元鎖中にキャリアがドーピングされ、絶縁状態から金属状態乃至超伝導状態へと電気伝導性のスイッチングを行うことができた。一方、電場の印加量を変化させ、前記X軸方向鎖又は前記Y軸方向鎖と、前記Z軸方向鎖との間の電位差を制御すると、逆に金属乃至超伝導状態から絶縁状態へのスイッチングを行うことができた。これにより、前記X軸方向鎖及び前記Y軸方向鎖と、軸方向の一次元鎖(導電性ワイヤー)との間で電荷移動が生じ、前記単結晶の内部まで制御可能な分子レベルの微細なスイッチング素子機能を持つ分子素子が得られたことが確認された。

[0085] (実施例5)

実施例1で得られた金属錯体集積構造物を分子素子とし、Z軸方向鎖を導電性パスとし、X軸方向鎖及びY軸方向鎖を、例えば、図4に示すように、X軸方向及びY軸方向のアドレスラインとして、X軸方向及びY軸方向の電極端子を接続し、分子素子に入出力信号を伝達する機能を担わせたところ、X軸及び／又はY軸の電場入力によってその交差点に位置する前記分子素子を個別にON/OFFの切替制御を行うことが可能であった。

[0086] (実施例6)

実施例5において製造した金属錯体集積構造物の表面に発光分子層を積層し、その表面を透明電極板で被覆することにより、図4で示すように、白金基板上にマトリク

ス回路からの通電により発光可能であり該発光を制御可能なディスプレイを製造した。このディスプレイにおいては、発光させる一次元の金属錯体カラムは、マトリクス回路によって分子単位で指定可能であるので、上下から挟み込む電極板は通電するのみでよく、微細な加工が不要であった。

[0087] (実施例7)

実施例1で得られた単結晶状の金属錯体集積構造物を用いて、該単結晶の末端部まで延設されたX軸方向金属錯体鎖、Y軸方向金属錯体鎖、及びZ軸方向の金属一次元鎖の末端入力部を分割し、各々に電場の入力を与えると、該金属錯体集積構造物を、図6A、図6B、図7A、及び図7Bに示すような、AND回路及びOR回路として機能させることができることが確認された。

産業上の利用可能性

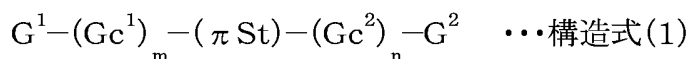
[0088] 本発明の架橋配位子及び金属錯体で形成された金属錯体集積構造物は、金属錯体を自己集積化によってマトリクス状に配列させ、これに電場を印加することで、分子レベルでの電荷移動とスイッチングを制御することが可能となる。該金属錯体集積構造物は、超高密度、超高速で作動可能な分子素子、マトリクス回路、分子機能デバイス、論理回路等として好適であり、情報通信分野における演算装置、ディスプレイ、メモリ等の各種機器の微細化・精密化に応用可能であり、ナノスケールデバイスを構築可能である。

本発明によると、従来における問題を解決し、超高密度、超高速で作動可能なナノスケールのデバイス(分子素子、マトリクス回路、分子機能デバイス、論理回路など)の構築に好適であり、特に三端子の分子トランジスタ等を設計可能であり、情報通信分野における演算装置、ディスプレイ、メモリ等の各種素子、機器の微細化、精密化等に応用可能な金属錯体集積構造物、並びに、該金属錯体集積構造物に好適な架橋配位子、及び、該架橋配位子を用いた金属錯体を提供することができる。

請求の範囲

- [1] ドナー性及びアクセプター性の少なくともいずれかの性質を示す π 共役系骨格を含む直鎖状分子の両末端に、金属に配位結合可能な2つのカルコゲン原子を含む置換基を有してなることを特徴とする架橋配位子。

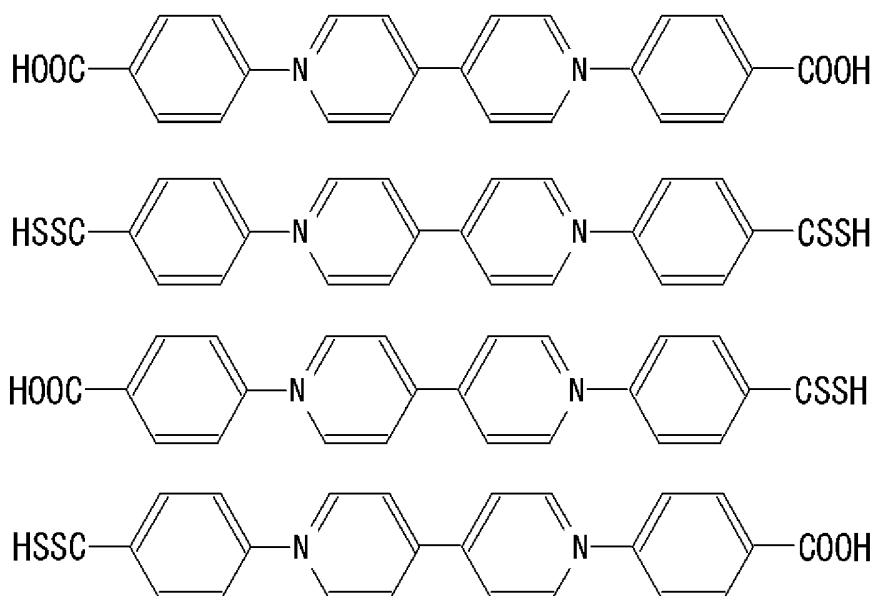
- [2] 下記構造式(1)で表される請求の範囲第1項に記載の架橋配位子。



ただし、前記構造式(1)中、 G^1 及び G^2 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、金属に配位結合可能な2つのカルコゲン原子を含む置換基を表す。 $(Gc^1)_m-(\pi St)-(Gc^2)_n$ は、ドナー性及びアクセプター性の少なくともいずれかの性質を示す π 共役系骨格を含む直鎖状分子を表し、 Gc^1 及び Gc^2 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、炭化水素基を表し、該炭化水素基は、更に置換基により置換されていてもよい。 πSt は、ドナー性及びアクセプター性の少なくともいずれかを示す π 共役系骨格を含む基を表す。 m 及び n は、整数を表す。

- [3] 下記構造式の少なくともいずれかで表される請求の範囲第1項から第2項のいずれかに記載の架橋配位子。

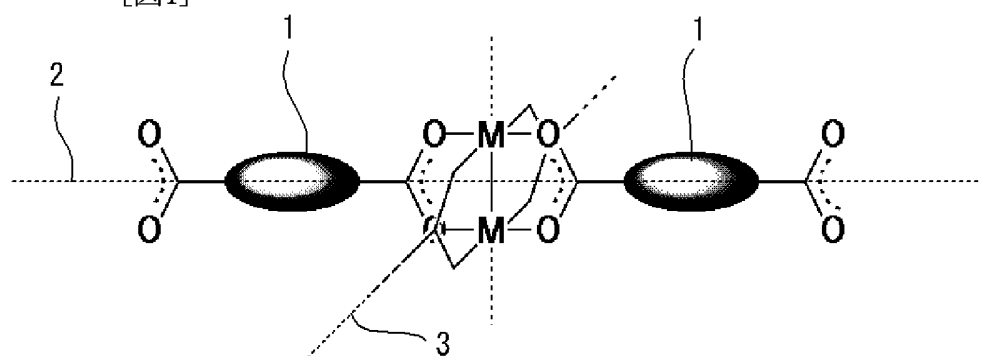
[化6]



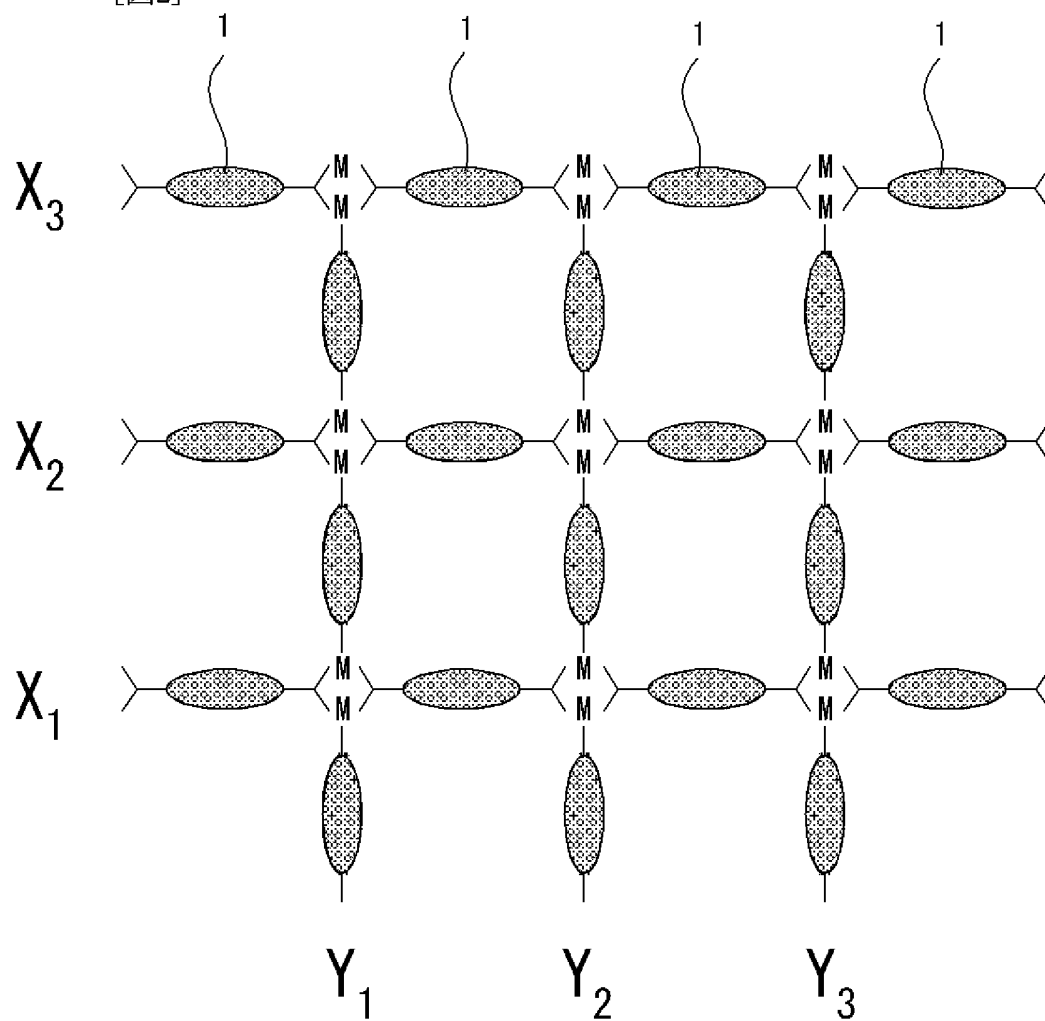
- [4] 2つの金属イオンからなる金属イオン対と、該金属イオン対に配位する架橋配位子とを少なくとも有してなり、前記架橋配位子が請求の範囲第1項から第3項のいずれか

- に記載の架橋配位子であることを特徴とする金属錯体。
- [5] 架橋配位子と金属イオン対とで形成されたマトリクス構造を有する請求の範囲第4項に記載の金属錯体。
- [6] 金属イオン対が、ニッケルイオン、パラジウムイオン、及び白金イオンから選択される同種又は異種の組合せである請求の範囲第4項から第5項のいずれかに記載の金属錯体。
- [7] 請求の範囲第4項から第6項のいずれかに記載の金属錯体と、該金属錯体における金属イオン対の金属イオンに結合した連結配位子とを有してなることを特徴とする金属錯体集積構造物。
- [8] 架橋配位子と金属イオン対とが略同一平面上に交互に配列し、前記金属イオン対の一つに対し4つの架橋配位子が略直交方向に配位してなる第一の金属錯体と、
架橋配位子と金属イオン対とが略同一平面上に交互に配列し、前記金属イオン対の一つに対し4つの架橋配位子が略直交方向に配位してなる第二の金属錯体と、
前記第一の金属錯体における前記金属イオン対と、前記第二の金属錯体における前記金属イオン対とを連結する連結配位子とを有してなる請求の範囲第7項に記載の金属錯体集積構造物。
- [9] 連結配位子が、ハロゲン原子、ピラジン、及び4,4'-ビピリジン化合物から選択される少なくとも1種である請求の範囲第7項から第8項のいずれかに記載の金属錯体集積構造物。
- [10] 架橋配位子と金属イオン対とが交互に繰り返されてなる一次元の金属錯体鎖、及び該金属錯体鎖と同方向に配向した金属錯体鎖からなる第一の金属錯体鎖群と、
前記架橋配位子と前記金属イオン対とが交互に繰り返されてなる一次元の金属錯体鎖からなり、前記一の金属錯体鎖群と略直交方向に配向した第二の金属錯体鎖群とで形成されたアドレスラインと、
金属イオン対と連結配位子とが交互に繰り返されてなる一次元の導電性パスライン、及び該導電性パスラインからなる導電性パスライン群とを有してなり、
三端子分子トランジスタとして用いられる請求の範囲第7項から第9項のいずれかに記載の金属錯体集積構造物。

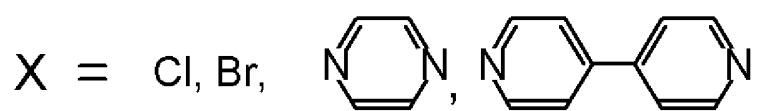
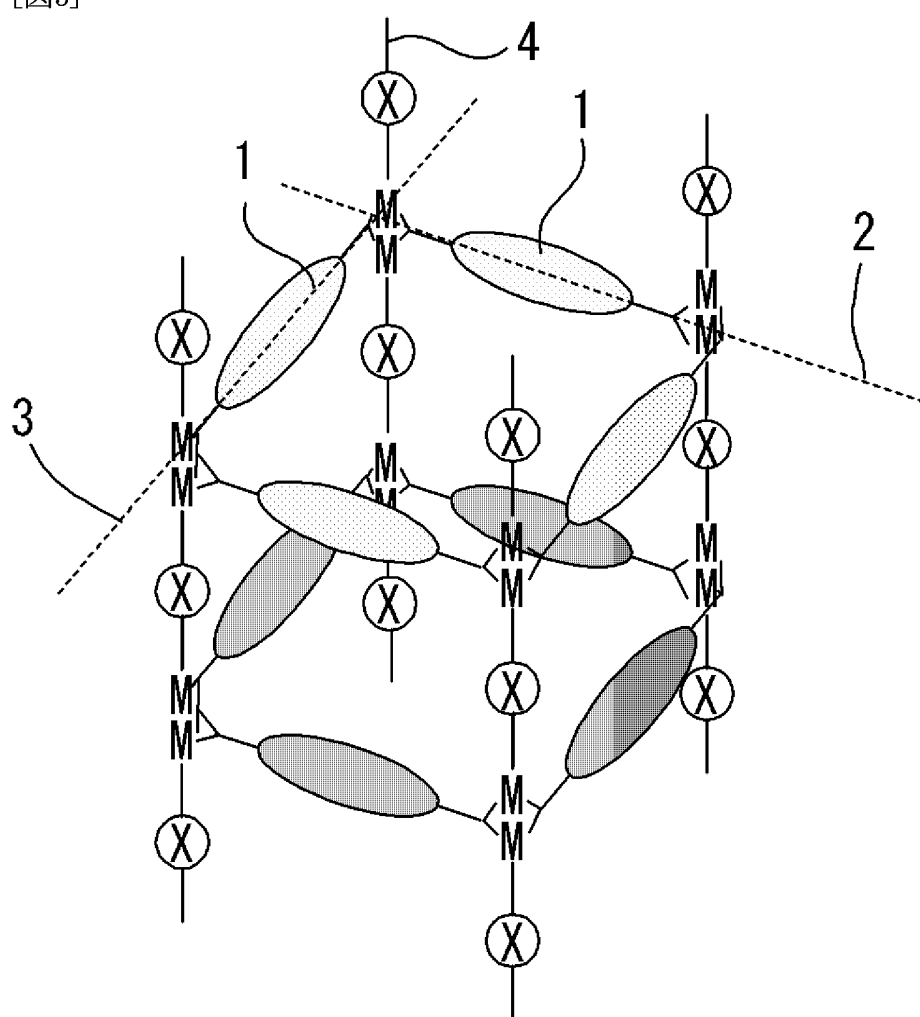
[図1]



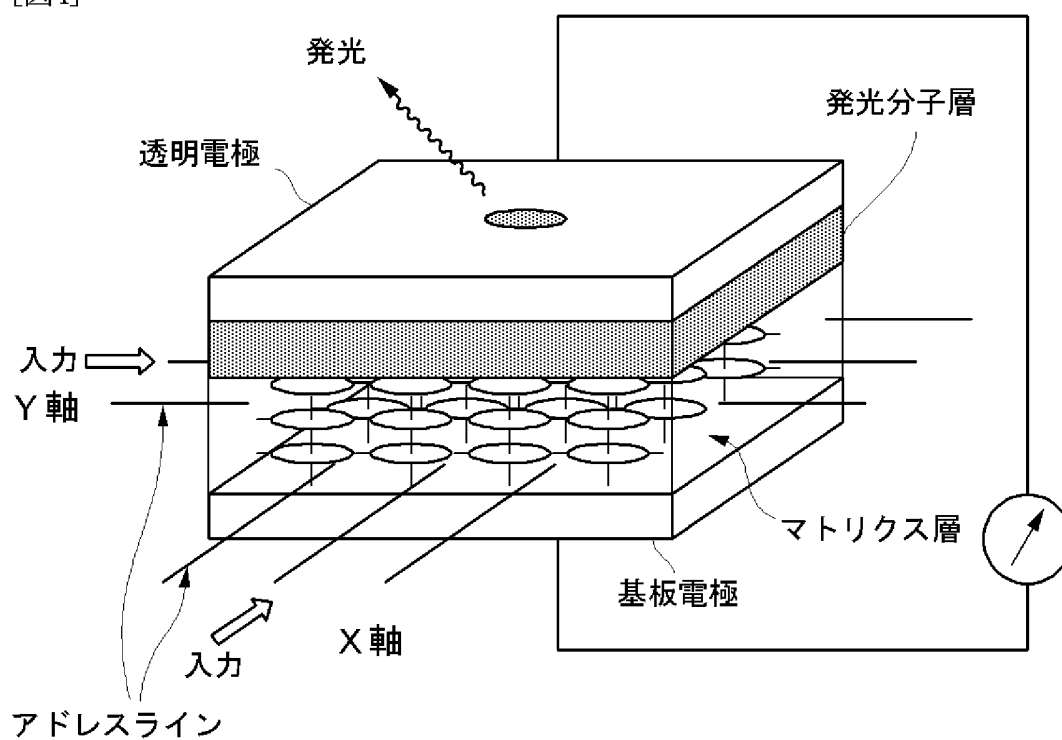
[図2]



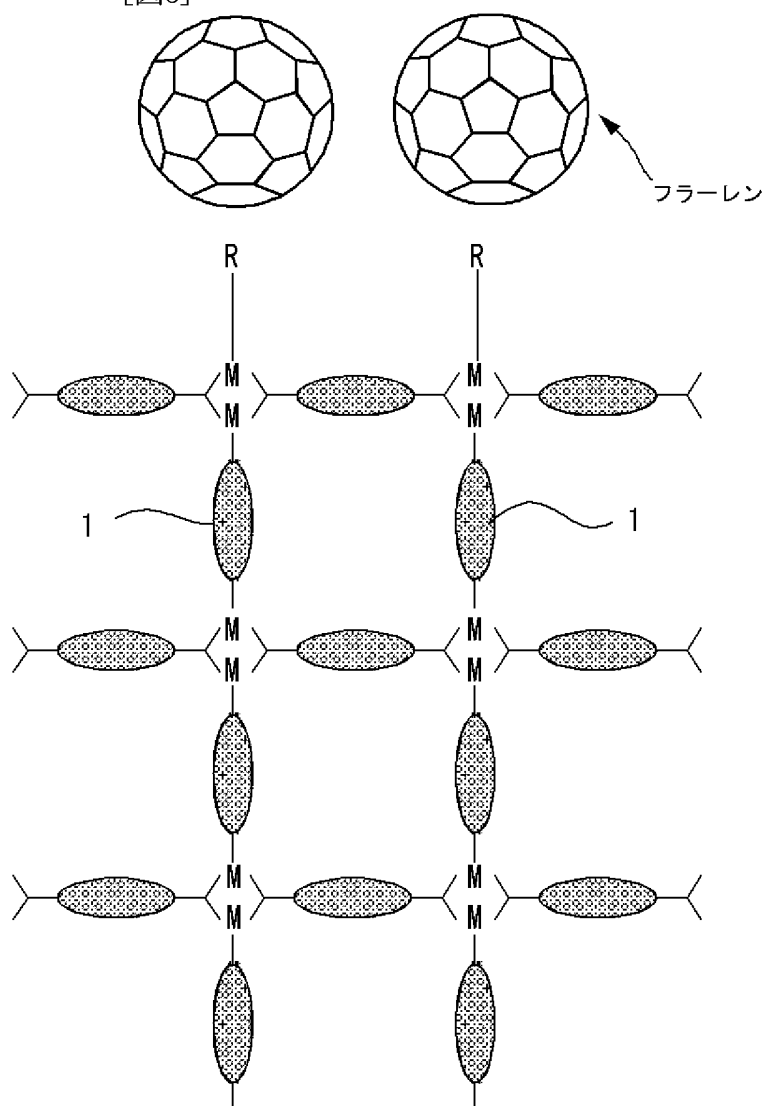
[図3]



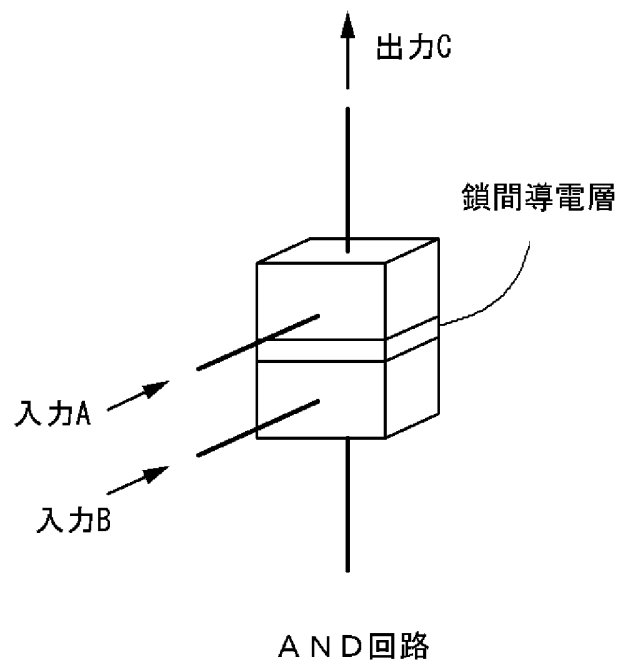
[図4]



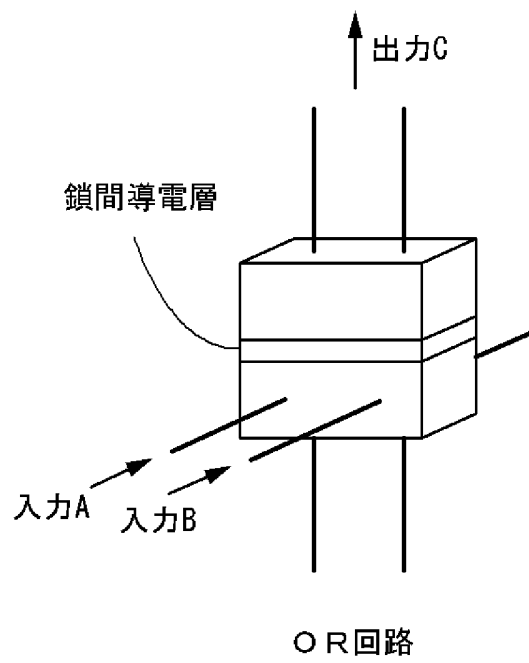
[図5]



[図6A]

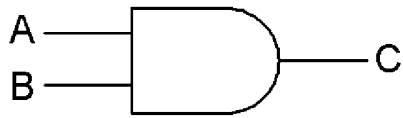


[図6B]



[図7A]

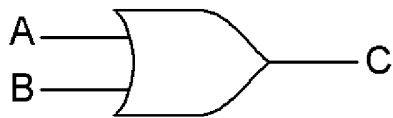
AND回路



A	B	C
0	0	0
0	1	0
1	0	0
1	1	1

[図7B]

OR回路



A	B	C
0	0	0
0	1	1
1	0	1
1	1	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07D213/22, 241/10, H01L51/00//C07F15/00, 15/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07D213/22, 241/10, H01L51/00, C07F15/00, 15/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAOLD (STN), CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 51-016675 A (Imperial Chemical Industries, Ltd.), 10 February, 1976 (10.02.76), Full text; particularly, Table 1, example 11 & DE 2527638 A1 & NL 7507383 A & FR 2275462 A1 & FR 2275462 B1 & CA 1031346 A1 & CH 613447 A	1-3 4-10
X A	JP 2004-537743 A (Ntera Ltd.), 16 December, 2004 (16.12.04), Full text; particularly, Table 1, compound II & EP 1271227 A1 & CA 2450586 A & WO 2003/001288 A2 & WO 2003/001288 A3 & EP 1428066 A2	1, 2 3-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16 June, 2005 (16.06.05)

Date of mailing of the international search report
05 July, 2005 (05.07.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004257

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-328401 A (Konica Corp.), 15 November, 2002 (15.11.02), Full text; particularly, example 6, compound V-3 (Family: none)	1,2 3-10
A	JP 2003-342260 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 03 December, 2003 (03.12.03), Full text; particularly, Fig. 4 (Family: none)	1-10
A	JP 2004-161675 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 10 June, 2004 (10.06.04), (Family: none)	1-10
A	WO 2003/078384 A1 (Fujitsu Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), & EP 1489068 A1 & US 2005/054849 A1	1-10
A	JP 2001-253883 A (President of Nara Institute of Science and Technology), 18 September, 2001 (18.09.01), & US 2001/027252 A1 & JP 03-383839 B2 & US 6602998 B2	1-10
A	JP 2005-011901 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 13 January, 2005 (13.01.05), (Family: none)	1-10
A	JP 2005-051077 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 24 February, 2005 (24.02.05), (Family: none)	1-10
A	JP 2004-536962 A (Simon Fraser University), 09 December, 2004 (09.12.04), Particularly, Par. No. [0078] & WO 2002/99161 A2 & US 2002/197415 A1 & TW 558739 A & EP 1432845 A2 & US 6777036 B2 & KR 2004089457 A	1-10
A	JP 11-266007 A (Japan Science and Technology Corp.), 28 September, 1999 (28.09.99), (Family: none)	1-10
A	JP 2001-284572 A (Hewlett-Packard Co.), 12 October, 2001 (12.10.01), & DE 10013013 A1 & US 2001/054709 A1 & US 6459095 B1 & US 2004/093575 A1 & US 6846682 B2	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004257

<Subject of search>

The terminology "crosslinking ligand" used in claims 1-2 and 4-10 covers a vast plurality of compounds. However, only some of the claimed compounds are supported by the description within the meaning of PCT Article 6 and disclosed therein within the meaning of PCT Article 5.

That is, with respect to the "crosslinking ligand" mentioned in claim 3, although formation of a metal complex integrated structure with desired properties is disclosed in the description, others cannot be stated as being concretely supported in the description.

Therefore, in establishing of this international search report, search has been restricted to parts supported by the description and disclosed therein, namely, those having the "crosslinking ligand" mentioned in claim 3.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07D213/22, 241/10, H01L51/00 // C07F15/00, 15/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07D213/22, 241/10, H01L51/00, C07F15/00, 15/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAOLD (STN), CAlus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 51-016675 A (イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ・リミテッド) 1976.02.10, 文献全体、特に、表1の例1 1 参照 & DE 2527638 A1 & NL 7507383 A & FR 2275462 A1 & FR 2275462 B1 & CA 1031346 A1 & CH 613447 A	1-3 4-10
X A	JP 2004-537743 A (エヌテラ リミテッド) 2004.12.16, 文献全体、特に、表1の化合物 I I 参照 & EP 1271227 A1 & CA 2450586 A & WO 2003/001288 A2 & WO 2003/001288 A3 & EP 1428066 A2	1, 2 3-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.06.2005

国際調査報告の発送日

05.7.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

谷尾 忍

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

4 P

9550

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-328401 A(コニカ株式会社)2002. 11. 15, 文献全体、特に、 実施例 6 の化合物 V-3 参照(ファミリーなし)	1, 2 3-10
A	JP 2003-342260 A(大阪瓦斯株式会社)2003. 12. 03, 文献全体、特に、 図 4 参照(ファミリーなし)	1-10
A	JP 2004-161675 A(大阪瓦斯株式会社)2004. 06. 10(ファミリーなし)	1-10
A	WO 2003/078384 A1(富士通株式会社)2003. 09. 25 & EP 1489068 A1 & US 2005/054849 A1	1-10
A	JP 2001-253883 A(奈良先端科学技術大学院大学長)2001. 09. 18 & US 2001/027252 A1 & JP 03-383839 B2 & US 6602998 B2	1-10
A	JP 2005-011901 A(独立行政法人産業技術総合研究所)2005. 01. 13(フ ァミリーなし)	1-10
A	JP 2005-051077 A(独立行政法人産業技術総合研究所)2005. 02. 24(フ ァミリーなし)	1-10
A	JP 2004-536962 A(サイモン フレイザー ユニバーシティ) 2004. 12. 09, 特に、段落【0078】参照 & WO 2002/99161 A2 & US 2002/197415 A1 & TW 558739 A & EP 1432845 A2 & US 6777036 B2 & KR 2004089457 A	1-10
A	JP 11-266007 A(科学技術振興事業団)1999. 09. 28(ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-284572 A(ヒューレット・パカード・カンパニー) 2001. 10. 12 & DE 10013013 A1 & US 2001/054709 A1 & US 6459095 B1 & US 2004/093575 A1 & US 6846682 B2	1-10

<調査対象について>

請求の範囲1-2及び4-10に記載された「架橋配位子」は、多数の化合物を包含している。しかしながら、PCT第6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT第5条の意味において開示されているのは、請求の範囲に記載された化合物のごくわずかに過ぎない。

つまり、請求の範囲3に記載された「架橋配位子」については、明細書において目的とする物性を有する金属錯体集積構造物の形成が開示されているといえるが、それ以外については、明細書において具体的に裏付けられているとはいえない。

よって、本国際調査報告においては、明細書に裏付けられ、開示されている部分、つまり、請求の範囲3に記載された「架橋配位子」を有する場合について調査を行った。